

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir
LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

GABRIEL BEURTON
Licencié es Sciences

MESURE DE PETITES SURFACES DE SOLIDES
A L'AIDE DU KRYPTON 85

Soutenue le 31 Janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE	Président
A. SARAZIN	} Examineurs
B. IMELIK	

THE UNITED STATES OF AMERICA

IN SENATE

COMMITTEE ON INTERIOR AND TERRITORY

1907

REPORT

OF THE

COMMISSIONER OF THE GENERAL LAND OFFICE

IN RESPONSE TO A RESOLUTION

ADOPTED BY THE SENATE MAY 15, 1906

WASHINGTON

THE

GOVERNMENT PRINTING OFFICE

1907

1907



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0044

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir
LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

GABRIEL BEURTON

Licencié es Sciences

MESURE DE PETITES SURFACES DE SOLIDES
A L'AIDE DU KRYPTON 85

Soutenue le 31 Janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

A. SARAZIN

B. IMELIK

} Examineurs

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMRON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMRON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie-industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.

Professeurs sans Chaire

MM. PERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale SPCN
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFLBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mle ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maître de conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.N.P.
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. ROUX

MESURE DE PETITES SURFACES DE SOLIDES
A L'AIDE DU KRYPTON 85

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de cet Institut, notre gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé et la bienveillance avec laquelle il a suivi nos recherches.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur IMELIK, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, pour ses encouragements et ses conseils.

Nous tenons à dire toute notre reconnaissance à Monsieur BUSSIÈRE, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui nous a initié à la Chimie Nucléaire, a orienté nos travaux et nous a aidé à interpréter les résultats.

Que Messieurs PRETTRE, IMELIK et SARAZIN trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu examiner cette thèse.

Enfin, nous voulons remercier en particulier Messieurs FOUILLOUX et LAURENT et nos camarades de laboratoire qui nous ont apporté maintes fois un précieux concours et qui ont su créer un climat sympathique et amical.

INTRODUCTION

On sait quelle importance revêt la connaissance de la texture des catalyseurs, et en particulier celle de leur surface spécifique, dans les recherches effectuées sur le mécanisme de leur action (¹).

Parmi les nombreuses méthodes de mesure des surfaces spécifiques (^{2,3}), celles qui sont basées sur l'adsorption physique des gaz présentent l'avantage de s'appliquer à une grande variété d'échantillons. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (⁴), qui est la plus couramment employée, fournit des résultats précis à l'aide d'expériences simples, pour des solides dont la surface spécifique est supérieure à 5 m²/g environ (⁵).

Mais des corps de surface faible tels que les métaux massifs, les monocristaux ou les parois des enceintes réactionnelles peuvent être le siège de réactions catalytiques importantes. La mesure de leur surface par la méthode BET exige l'emploi d'un adsorbat donnant des pressions de vapeur faibles, tel que le krypton à la température de l'azote liquide. La volumétrie et la manométrie ne sont alors réalisées par les méthodes courantes qu'avec une précision médiocre, et demandent cependant beaucoup de soin. Puisqu'au contraire l'utilisation des traceurs radioactifs permet de mesurer avec précision de petites quantités de substance, nous avons étudié la possibilité de déterminer les pressions et les volumes à l'aide de krypton marqué.

CHAPITRE I

LA MESURE DES PETITES SURFACES

I - L'adsorption physique

L'adsorption physique des gaz met en jeu des forces de Van der Waals qui retiennent les molécules adsorbées à la surface des solides. L'énergie nécessaire est faible, proche de la chaleur de liquéfaction du gaz, et varie surtout avec la nature de l'adsorbat et la température de l'expérience. En particulier, le nombre de molécules adsorbées est important à des températures voisines du point de liquéfaction du gaz. On comprend ainsi qu'il soit possible d'utiliser un même gaz pour déterminer les surfaces de solides très divers ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾.

On étudie l'adsorption à température constante, un équilibre s'établit entre la phase adsorbée et le gaz. La variation de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression est représentée par les isothermes d'adsorption, dont plusieurs théories ont tenté de rendre compte en vue de déterminer le volume de gaz qui correspond à la formation d'une couche monomoléculaire à la surface du solide. Celle de Brunauer, Emmett et Teller ⁽⁴⁾ est la plus généralement employée.

II - La théorie de BET

Ces auteurs considèrent l'adsorption multimoléculaire en adoptant pour la formation de la première couche une énergie qui dépend du solide et en attribuant à la constitution des couches suivantes une énergie égale à celle de la liquéfaction du gaz. Ils admettent que le phénomène revêt un aspect statistique, des molécules pouvant s'adsorber sur d'autres avant que ces dernières ne constituent une couche complète. Les interactions entre molécules d'une même couche sont négligées.

Une isotherme d'adsorption peut alors être décrite par l'équation :

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \right]} \quad (I.1)$$

où :

- V_a désigne le volume adsorbé exprimé en cm^3 sous les conditions normales de température et de pression,
- V_m le volume adsorbé dans une couche monomoléculaire, exprimé dans les mêmes unités que V_a ,
- P la pression d'équilibre d'adsorption,
- P_o la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience,
- $C = e^{+(E_1 - E_2)/RT}$, E_1 est l'énergie d'adsorption dans la première couche, E_2 l'énergie d'adsorption dans les couches suivantes, R la constante des gaz parfaits et T la température. $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$ = chaleur de liquéfaction.

Le calcul de V_m est effectué à l'aide de la transformée linéaire de l'équation (I.1) :

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (\text{I.2})$$

Il permet de déterminer la surface de l'adsorbant à condition d'attribuer une valeur à l'aire occupée par la molécule adsorbée. Pour l'azote on obtient une aire de $16,2 \text{ \AA}^2$ à partir de la densité du liquide, en considérant l'adsorbat comme un système hexagonal compact.

La théorie de BET s'applique de façon satisfaisante dans le domaine maximal de pression défini par $0,05 P_o < P < 0,35 P_o$.

III - Difficultés propres aux petites surfaces

Pour que les mesures volumétriques soient précises, il faut que la différence de pression entraînée par l'adsorption soit grande devant la pression d'équilibre ; dans ce cas, la quantité de gaz restant dans l'enceinte est beaucoup plus petite que la quantité adsorbée. Pour mesurer des surfaces petites on a donc cherché des adsorbats dont la tension de vapeur saturante soit très faible : au maximum de quelques millimètres de mercure.

Wooten et Brown ⁽⁹⁾ ont employé l'éthylène à -188°C et le butane à -116°C , Lauterbach ⁽¹⁰⁾ s'est servi d'éthane. Mais ces adsorbats ont l'inconvénient de donner souvent lieu à une chimisorption. Pour cette raison on a fait appel à la vapeur d'eau ⁽¹⁰⁻¹⁵⁾ à l'argon ⁽¹⁶⁻²¹⁾, au xénon ⁽²²⁻²⁶⁾ et au krypton ^(24, 27-33).

L'emploi de ce dernier à la température de l'azote liquide a été préconisé par Beebe, Beckwith et Honig (²⁷). La pression de saturation du krypton à 77°K est voisine de 2 Torr. Cependant cette température est très inférieure au point de solidification du krypton et il est nécessaire de savoir si ce gaz se comporte, dans la phase adsorbée, comme un solide ou comme un liquide surfondu (^{34, 35}). Il arrive en effet (^{36, 38}) que les isothermes expérimentales ne puissent pas être décrites par l'équation (I.1). Cette anomalie disparaît lorsqu'on choisit une pression de saturation convenable (³⁷). Davis, Dewitt et Emmett (³⁹) proposent d'utiliser, pour la tension de vapeur du liquide, la valeur extrapolée à la température de l'expérience. On peut alors utiliser les données de Meihuizen et Crommelin (⁴⁰). Plusieurs auteurs est justifié expérimentalement ce choix (^{41, 42}).

Par ailleurs, d'autres chercheurs (^{43, 44}) adoptent la tension de vapeur saturante mesurée à la température d'adsorption, ce qui revient à admettre que le krypton est adsorbé à l'état solide. Des expériences comparatives à l'aide d'anhydride carbonique et d'ammoniac (⁴⁵) confirment ce point de vue à condition que l'on opère sous des pressions faibles (⁴⁶). Gaines et Gannon (⁴⁷) définissent le domaine des pressions utilisables :

$$10^{-4} P_0 < P < 5.10^{-2} P_0$$

L'incertitude sur l'état des molécules adsorbées entraîne une imprécision sur leur encombrement. Aussi l'aire d'encombrement de la molécule de krypton est-elle choisie de façon à fournir la même surface spécifique que celle mesurée par adsorption d'azote. La surface occupée par la molécule de krypton dans une couche monomoléculaire adsorbée est alors : $19,5 \text{ \AA}^2$, si la pression de saturation employée est celle du liquide surfondu ou $21,5 \text{ \AA}^2$ si l'adsorbat est considéré comme un solide.

Les pressions faibles rendent indispensable la correction de flux thermomoléculaire : le rapport de la pression qui règne dans la partie de l'appareillage soumise à la température de l'azote liquide, à la pression mesurée à la température ambiante, est déterminé par la formule de Benett et Tompkins (⁴⁸). Par contre, dans ces conditions on peut négliger l'écart par rapport à la loi des gaz parfaits. Enfin ce domaine de pressions est celui où les techniques courantes de mesure ont la plus mauvaise précision (⁴⁹). Nous allons voir que cet inconvénient est évité par l'emploi de krypton radioactif (⁵⁰).

IV - L'emploi du krypton 85

La méthode des traceurs permet d'étudier le comportement physico-chimique d'un élément à l'aide du rayonnement d'un de ses isotopes radioactifs (⁵¹). Il est important que ce dernier ait les mêmes propriétés physiques que ses isotopes stables pour que la concentration isotopique de l'adsorbat ne varie pas avec la pression. Casanova, Fieschi et Terzi (⁵²) ont étudié les tensions de vapeur des isotopes des gaz rares. Pour le krypton les pressions de vapeur P_m et P_M des isotopes de masse m et M obéissent à la relation :

$$\text{Log } \frac{P_m}{P_M} = -\frac{1}{100} \text{ Log } \frac{m}{M}$$

Le krypton naturel est composé de 6 isotopes de nombres de masse compris entre 78 et 86. Sa masse atomique est 83,80. On utilise comme traceur le ⁸⁵Kr et la formule ci-dessus montre que l'effet isotopique est négligeable.

Le ⁸⁵K se désintègre par émission d'un rayonnement β^- dont l'énergie maximale atteint 0,67 MeV et d'un rayonnement γ de 0,517 MeV qui représente environ 0,7 % de l'émission totale (figure 1). Sa période est 10,3 ans (⁵³). Un détecteur de radioactivité placé devant un volume fixe de krypton marqué fournit un taux de comptage N proportionnel au nombre d'atomes présents. On peut donc connaître la pression P dans ce volume à la température T de l'expérience (^{54, 55}).

$$P = \alpha NT \quad (I.3)$$

α est une constante qui dépend des conditions géométriques de détection et de la concentration isotopique du gaz.

N est connu par un comptage pendant le temps t avec $N = n/t$. Le nombre n est entaché d'une erreur statistique (^{56, 57}) que l'on assimile couramment à l'écart-type ; ce dernier est égal à $\sqrt{n}$. Il en résulte la précision relative $1/\sqrt{n}$ qui est celle d'une mesure de pression. Elle prend en particulier la valeur de 1 % pour un comptage total de $n = 10^4$. Lorsqu'il s'agit, pour des mesures volumétriques, de déterminer la différence entre deux pressions connues par les taux de comptage N_a et N_b , l'erreur absolue sur la différence s'écrit :

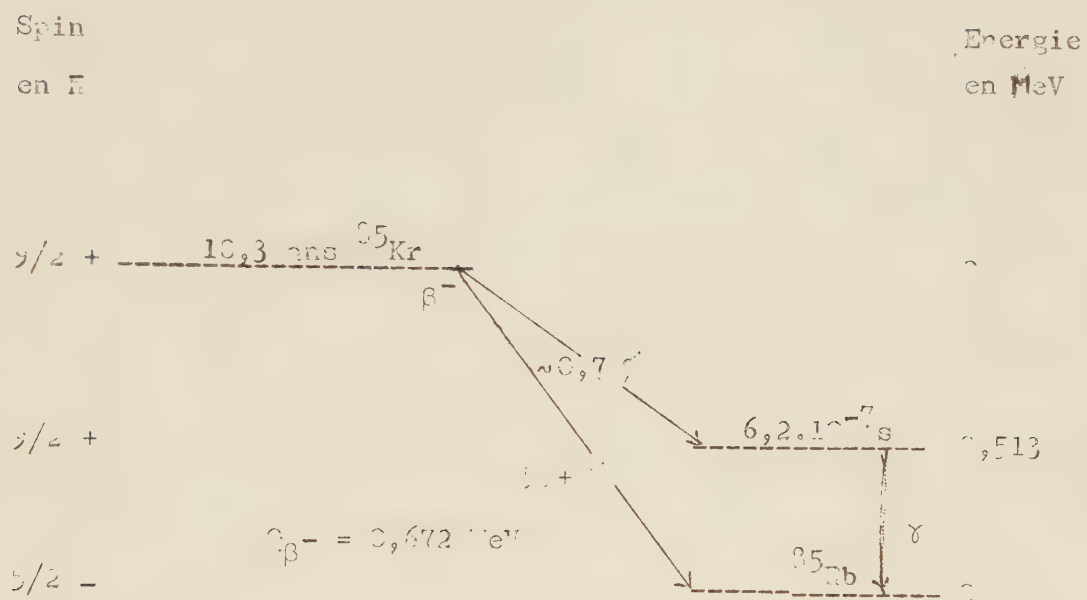


FIGURE 1.- Schéma de désintégration du krypton-85.

$$\Delta (N_a - N_b) = \sqrt{\frac{n_a}{t_a^2} + \frac{n_b}{t_b^2}} \quad (I.4)$$

n_a et n_b désignant les comptages totaux effectués pendant les temps t_a et t_b .

On applique à chaque taux de comptage trois corrections, la correction de mouvement propre sert à déterminer la partie du taux de comptage qui est due à la désintégration du krypton. Elle s'effectue par soustraction du taux de comptage mesuré en l'absence de krypton radioactif. La deuxième correction tient compte de la décroissance exponentielle du taux de comptage au cours du temps. Elle ne fait varier le facteur α que de 1 % en deux mois ; elle est négligeable au cours d'une expérience. La troisième correction tient compte du temps de résolution τ de l'ensemble de comptage. Le taux de comptage vrai N_v s'écrit :

$$N_v = \frac{N_o}{1 - N_o \tau} \quad N_o \text{ étant le taux de comptage observé.}$$

Une concentration isotopique convenable conduit à des taux de comptage suffisamment élevés pour qu'en moins de 10 minutes une précision finale relative d'1 % environ soit atteinte.

CHAPITRE II

LES MESURES DE SURFACE PAR VOLUMETRIE

I - Appareillage

L'appareil dans lequel on réalise l'adsorption de krypton marqué est représenté sur la figure 2. Il comprend essentiellement une rampe à gaz R reliée à un porte-échantillon A. Un détecteur de radioactivité N permet de connaître la pression du gaz dans l'enceinte d'adsorption.

a) La rampe à gaz - Elle comprend deux parties, l'une de volume variable V_1 et l'autre de volume constant V_R .

On fait varier le volume V_1 en introduisant du mercure dans deux burettes C et D jusqu'à des niveaux fixes. La variation maximale de volume atteint 213 cm^3 .

Le volume constant comprend le volume associé au détecteur de rayonnement et celui des canalisations qui relient le porte-échantillon aux burettes. Dans le but de rendre plus importantes les variations relatives de pression, le volume V_R doit être minimal. C'est pourquoi on utilise des tubes courts de 2 mm de diamètre intérieur.

b) Le produit à étudier est introduit dans le porte-échantillon A, dont le volume a été déterminé avec précision au préalable. L'azote liquide est maintenu à un niveau fixe pour que V_A soit complètement immergé. Le volume du porte-échantillon est compris entre $0,75$ et $5,40 \text{ cm}^3$.

c) La mesure des pressions avec un tube de Geiger Müller - La mesure des pressions revient au comptage des désintégrations qui se produisent dans le volume associé au compteur. Le gaz employé est un mélange d'un litre de krypton inactif et de krypton 85 dont l'activité totale est de 10 mCi . Le mélange contient alors un atome de ^{85}Kr pour $1,55 \cdot 10^5$ atomes de krypton ordinaire. L'analyse du mélange au spectromètre de masse a révélé la présence d'environ 1 % de xénon.

Dans nos premiers essais la détection du rayonnement est effectuée par un tube de Geiger-Müller comme dans l'appareillage d'Aylmore et Jeyson (⁵⁴)

Un tube de Geiger-Müller LCT 11B13 a été modifié de façon à pouvoir être soudé à la rampe à gaz (Fig. 3). Il a la forme d'une éprouvette comportant en son milieu le détecteur de forme cylindrique. Le volume V_N dans lequel on mesure la pression atteint 25 cm^3 . La paroi latérale du détecteur a une épaisseur de 30 mg/cm^2 et transmet environ 50 % de l'intensité du rayonnement. Elle est assez solide pour ne pas exiger de précautions spéciales lors de la mise sous vide et assez étendue pour que l'angle solide de détection soit proche de π steradians. Le tube est protégé des radiations extérieures par un blindage de 5 cm de plomb. Une couche de peinture évite l'influence de la lumière sur les comptages.

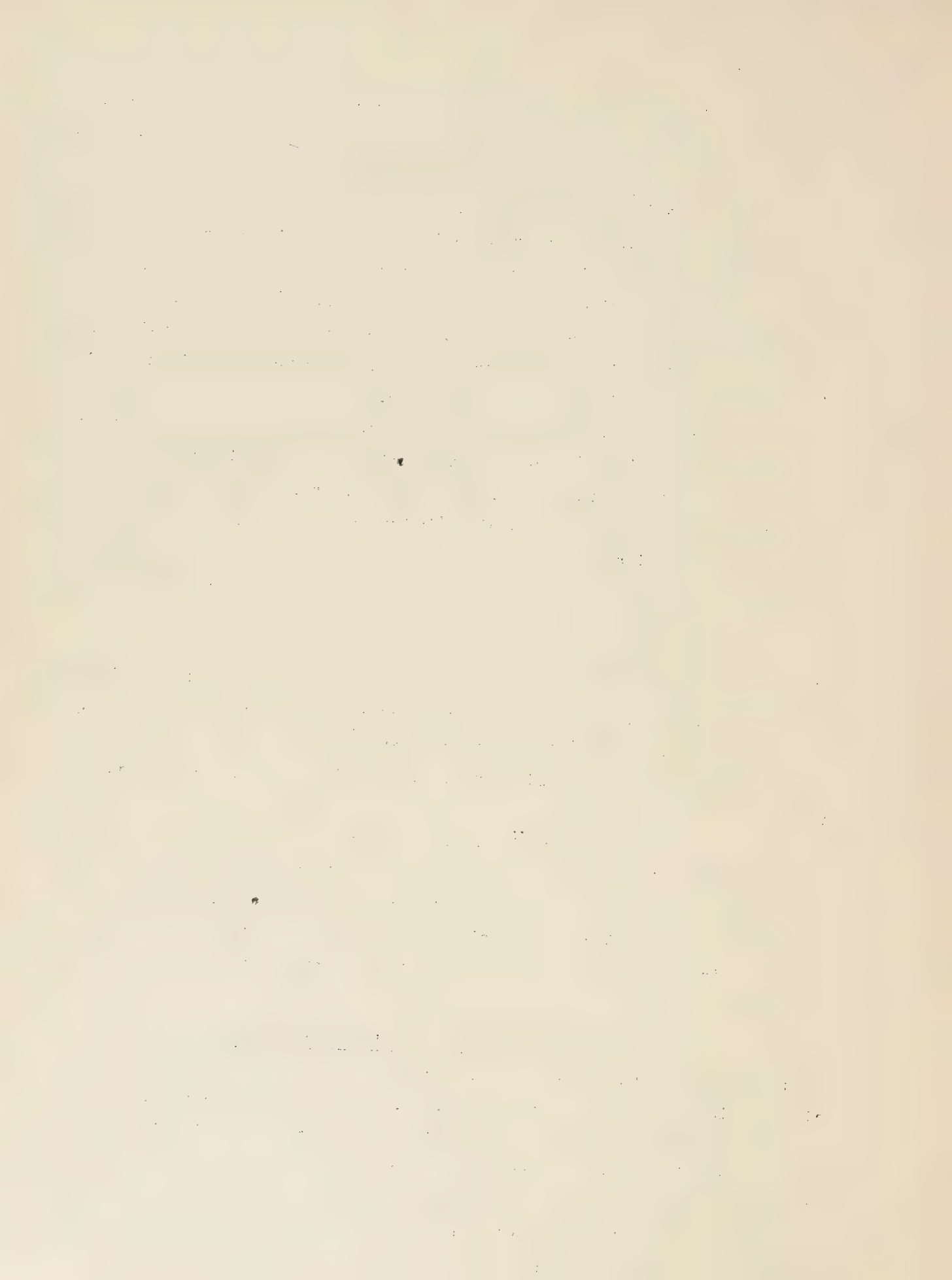
La courbe représentative de la variation du taux de comptage en fonction de la tension d'alimentation du tube de Geiger-Müller présente un "plateau" dont la pente est 3,8 % pour 100 volts. Cette propriété permet au taux de comptage de ne pas subir l'influence des variations accidentelles de la tension d'alimentation. Le temps de résolution de l'appareillage est mesuré à l'oscilloscope, il dure $180 \mu\text{s}$. La tension d'alimentation est 1 100 volts.

Les résultats obtenus par comptage sont confrontés avec ceux d'une mesure de pression à l'aide d'une jauge de McLeod : la proportionnalité entre le taux de comptage et la pression du krypton marqué est vérifiée.

Par la suite l'étalonnage du compteur sera basé sur le taux de comptage des rayonnements émis dans le volume V_N par le krypton marqué, quand y règne sa pression de saturation à la température de l'azote liquide.

Le tube de Geiger-Müller est d'un emploi simple et ses comptages sont stables. Mais il absorbe une partie des rayonnements, et son volume important affaiblit la précision des mesures volumétriques. Il a donc paru intéressant d'augmenter la sensibilité des mesures en utilisant un détecteur de faible volume qui soit directement en contact avec le gaz. Dans ce but, nous avons employé un verre scintillant.

d) La mesure des pressions à l'aide d'un scintillateur - Le disque en verre scintillant est appliqué sur un rodage plat à l'aide d'une mire à faible tension de vapeur (Fig. 4). Un photomultiplicateur, joint à un scintillateur transforme en impulsions électriques les scintillations émises sous l'effet des rayonnements. Les impulsions passent par un adaptateur d'impédance avant d'être amplifiées, discriminées puis comptées. Le détecteur est protégé des radiations lumineuses, électriques et magnétiques. Il est maintenu à température constante par circulation d'eau.



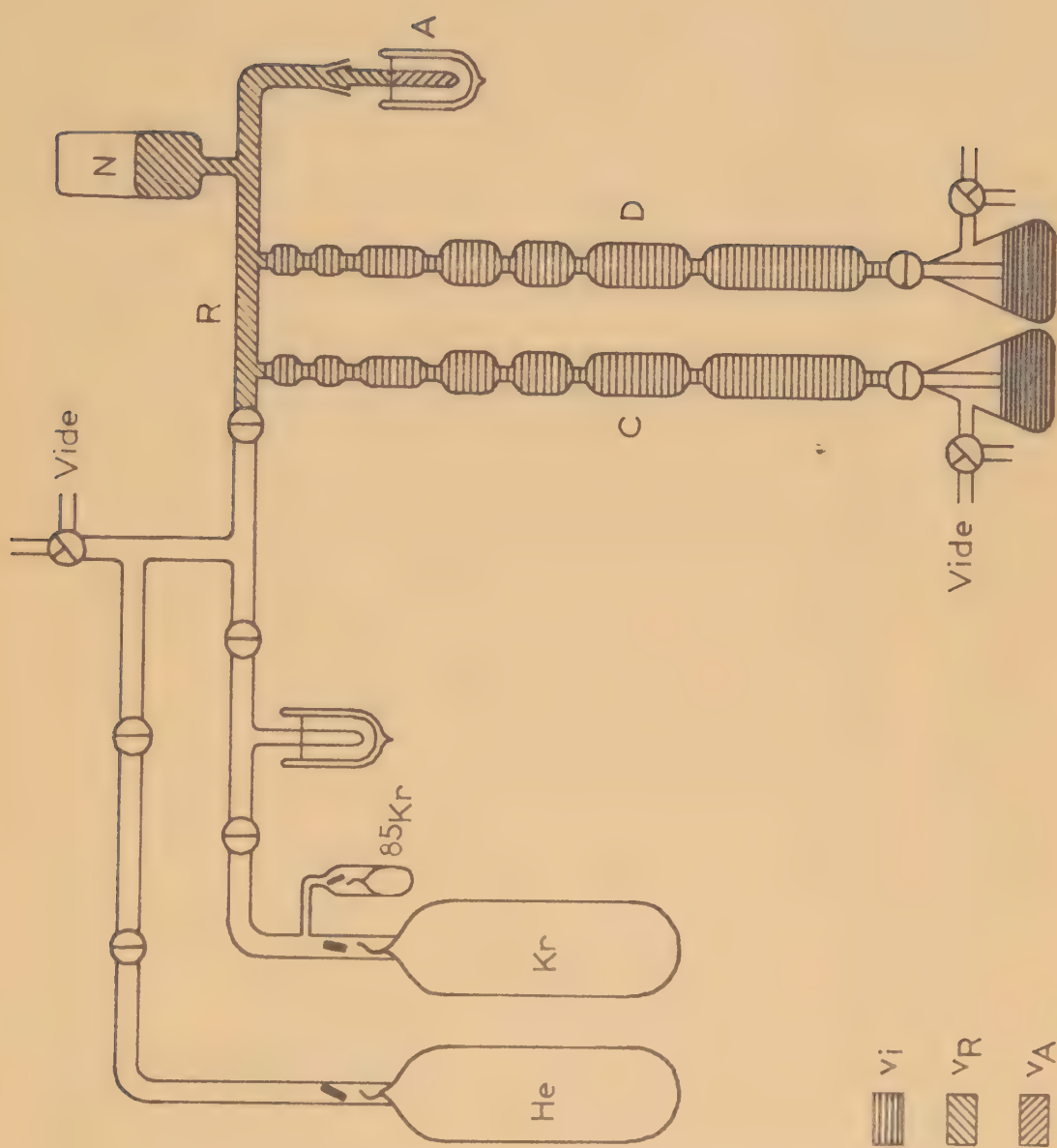


FIGURE 2. - Appareil volumétrique.

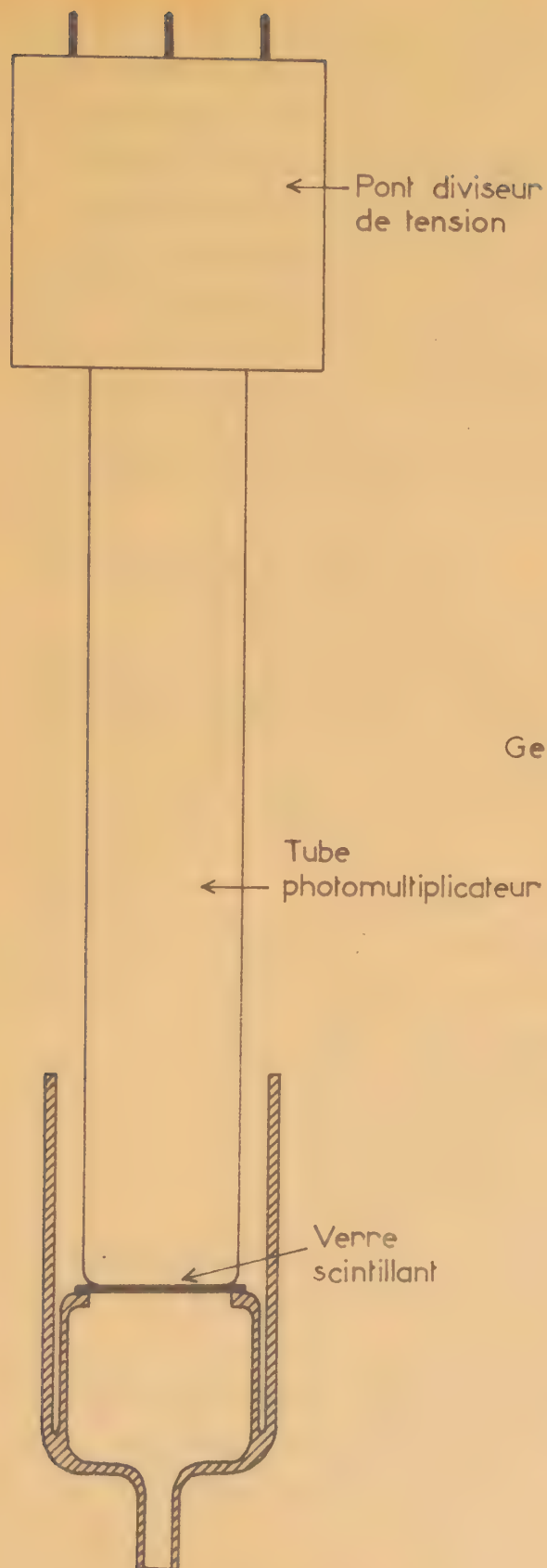


FIGURE 4.- Sonde à scintillation pour les mesures de pression.

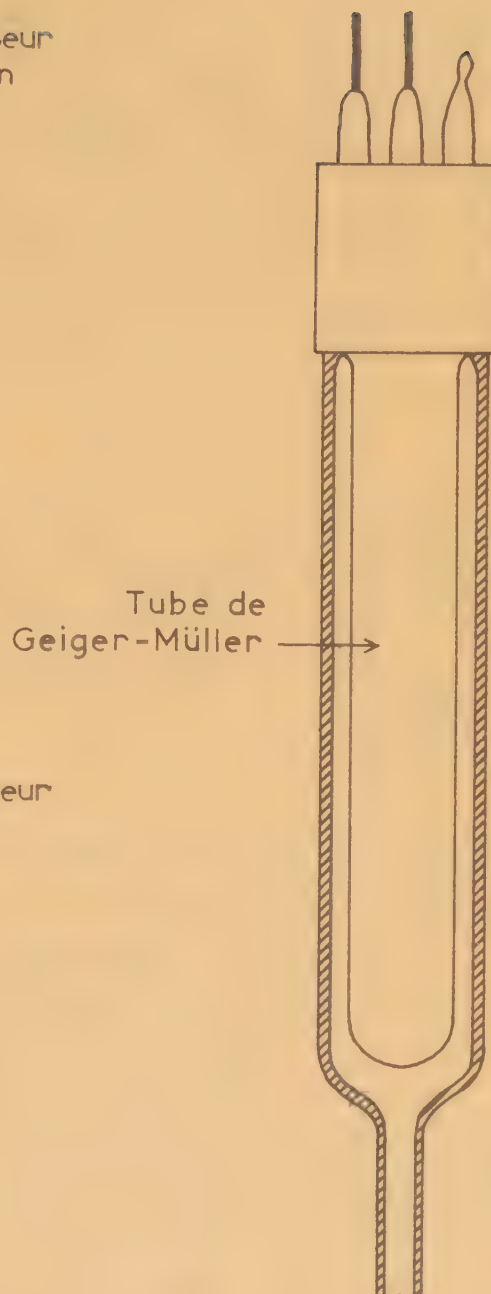


FIGURE 3.- Sonde à tube de Geiger-Müller pour les mesures de pression.

La détection par scintillation a l'inconvénient d'exiger qu'y soit associé un important appareillage électronique. Mais elle présente de nombreux avantages : le temps de résolution total de $2,5 \mu s$ évite la correction des pertes de comptage jusqu'à des taux supérieurs à 50.000 c/mn. L'angle solide de détection est du même ordre de grandeur que celui du tube de Geiger-Müller mais l'absorption du rayonnement avant sa détection est pratiquement nulle. Enfin, la précision sur la détermination volumétrique des quantités de gaz adsorbé est améliorée par le fait que le détecteur ne renferme plus que 13 cm^3 de krypton marqué : le volume de rampe V_R est réduit et l'adsorption d'un même volume de krypton crée des variations de pression plus importantes.

II - Le calcul des surfaces

Le volume de krypton adsorbé sur l'échantillon est calculé grâce à la loi des gaz parfaits ; il est exprimé en cm^3 pris sous les conditions normales, par la formule :

$$V_a = \frac{273}{760} \left[P_1 \cdot \frac{(V_1 + V_R + V_A)}{T_1} - P_1 \frac{(V_1 + V_R)}{T_1} - V_A f \frac{P_1}{T} \right]$$

où :

- V_a désigne le volume adsorbé pris sous les conditions normales,
- P_1 la pression initiale du krypton dans la rampe à gaz,
- T_1 la température initiale de la rampe à gaz,
- V_1 le volume initial du gaz dans les burettes,
- V_R le volume fixe de la rampe à gaz,
- V_A le volume du porte-échantillon,
- P_1 , T_1 et V_1 sont les valeurs de la pression dans la rampe, la température de l'enceinte et du volume du krypton dans les burettes lors de la 1^{ère} mesure,

T désigne la température de l'azote liquide et f le facteur de correction du flux thermomoléculaire.

La pression du gaz marqué dans l'enceinte d'adsorption est liée au taux de comptage par la relation (I.3) et le volume de krypton adsorbé s'écrit :

$$V_a = \frac{273}{760} \propto \left[N_1 (V_1 + V_R + V_A) - N_1 (V_1 + V_R + V_A f \frac{T_1}{T}) \right] \quad (\text{II.1})$$

En assimilant $(V_A f \frac{T_1}{T})$ à un volume adsorbé corrigé, la formule précédente devient :

$$V_a = K. \Delta(NV) \quad (II.2) \quad \text{avec } K = \frac{273}{760} \alpha$$

Le coefficient α se déduit du taux de comptage (N_o) sous la pression de vapeur saturante du krypton (P_o) à 77°K

$$\alpha = \frac{P_o}{N_o T} \quad \text{avec } P_o = 1,86 \text{ Torr}$$

où T désigne la température du détecteur.

La pression relative du gaz en présence de l'adsorbat s'écrit :

$$\frac{fP}{f_o P_o} = \frac{fN}{f_o N_o}$$

La théorie de BET conduit à porter $\frac{fN}{V_a(f_o N_o - fN)}$ en fonction de la pression relative, dans le cas où les variations de température de la rampe à gaz sont très faibles. La transformée obtenue graphiquement est une droite ; la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine fournit la valeur de $1/V_m$. Rappelons que V_m désigne le volume adsorbé dans une couche monomoléculaire, mesuré dans les conditions normales de température et de pression. De V_m on titre la surface S de l'échantillon :

$$S = \frac{N \sigma}{V} V_m = k.V_m \quad (II.3)$$

N représente le nombre d'Avogadro.

V le volume molaire dans les conditions normales et σ l'aire occupée par la molécule de krypton adsorbé.

Avec $\sigma = 21,5 \text{ \AA}^2$ on a : $k = 5,78 \text{ m}^2/\text{cm}^3 \text{ TPN}$

Le volume initial de la rampe à gaz et le taux de comptage lors de la première mesure sont choisis de telle sorte que l'adsorption se produise dans le domaine de validité de l'équation de BET et que les écarts de pression soient suffisants pour être précis.

III - Résultats

A - But

Des expériences sont effectuées dans l'appareillage décrit plus haut en vue de déterminer la surface des échantillons examinés.

1°) Le domaine des surfaces mesurables.

La mesure des surfaces est possible seulement dans un domaine fixé par les dimensions respectives de chacune des parties de l'enceinte d'adsorption.

La limitation du côté des grandes surfaces provient du fait que l'augmentation de pression produite par la diminution du volume de gaz dans les burettes devient imperceptible ; en effet, la quantité de krypton adsorbé est beaucoup plus grande que la quantité de gaz restant dans la rampe. Enfin, pour mesurer des surfaces spécifiques élevées, il n'est pas possible de diminuer suffisamment la masse de l'échantillon car dans ce cas une erreur de 0,1 mg sur la pesée devient prépondérante.

La plus petite surface mesurable est celle qui adsorbe une quantité de krypton au moins égale à l'erreur sur le volume adsorbé. Dans le domaine des petites surfaces, la valeur de l'aire calculée tient compte de l'adsorption du krypton sur les parois du porte-échantillon pour déterminer la surface de l'échantillon.

2°) Les méthodes employées pour augmenter le domaine des surfaces mesurables et améliorer la précision sur les résultats sont les suivantes :

Pour mesurer des surfaces supérieures à $0,3 \text{ m}^2$ il faut procéder à plusieurs expériences. On introduit le gaz sous une pression connue et on mesure la pression d'équilibre d'adsorption puis on provoque l'évaporation du krypton adsorbé en portant l'échantillon à la température ambiante. Une nouvelle introduction de krypton sous une pression plus grande fournit une autre valeur de la pression d'adsorption. Cette opération peut se répéter tant que la pression finale d'équilibre d'adsorption reste dans le région de validité de l'équation de BET.

La détermination du volume de krypton adsorbé sur des échantillons de surface faible doit tenir compte de l'adsorption sur les parois de l'ampoule qui les contient. On peut y parvenir de deux façons. La première est de mesurer les surfaces totales pour des échantillons de poids différents,

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

puis de les porter sur un graphique en fonction de ce poids ; on obtient ainsi une droite dont la pente est la surface spécifique cherchée, et l'ordonnée à l'origine la surface de l'ampoule. La seconde consiste à déterminer la surface du porte-échantillon vide, et à la soustraire des surfaces totales mesurées ensuite avec cette ampoule.

B - Les mesures de surface

1°) Les grandes surfaces.

Les échantillons choisis sont pris dans une alumine de polissage dont le temps de sédimentation dure 3 heures. Les particules les plus fines observées au microscope optique ont un diamètre de $0,95 \mu$ tandis que la moyenne se situe autour de $1,15 \mu$ et la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à sa température d'ébullition est de $54 \text{ m}^2/\text{g}$.

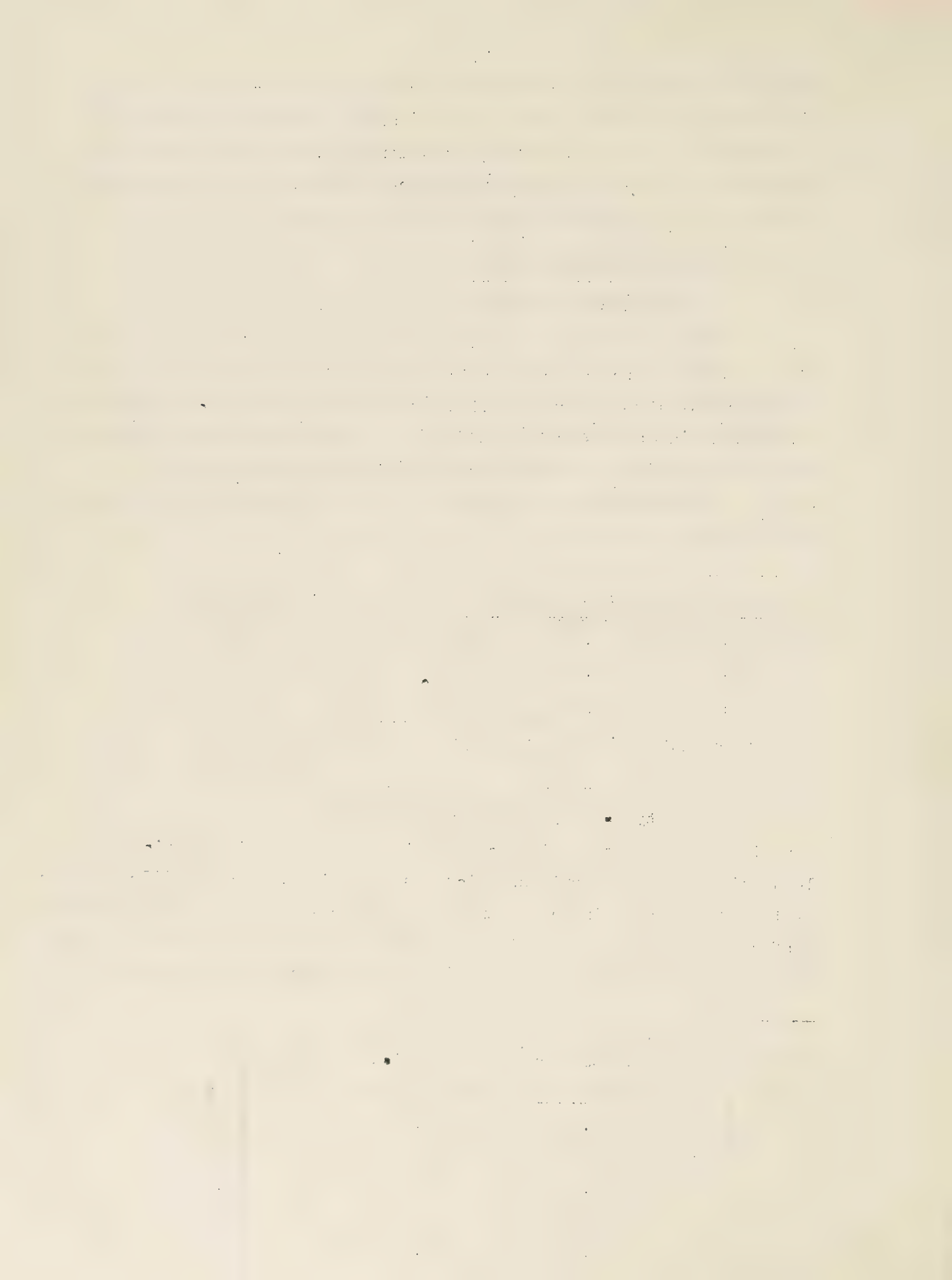
Les résultats des mesures à l'aide de l'adsorption du krypton sont groupés ci-dessous.

Poids (mg)	Surface (m^2)	Surface spécifique (m^2/g)
37,60	2,24	59,5
5,50	0,307	56,0
3,50	0,191	54,0

2°) La surface des porte-échantillon.

Deux types de porte-échantillon sont utilisés. Le premier est constitué par un tube cylindrique terminé par une partie sphérique. Dans le deuxième type la partie sphérique est supprimée. Leur surface géométrique et leur volume sont indiqués dans le tableau ci-dessous en regard de leur surface mesurée et des coefficients de rugosité (ρ) qu'on en déduit.

type	N°	Volume (cm^3)	Surface géométrique (cm^2)	Surface mesurée (cm^2)	ρ
I	a	4,08	20,6	66	3,2
I	b	3,21	21,0	46	2,2
I	c	5,44	25,2	49	1,9
I	d	4,19	17,8	69	3,9
II	a,b,c	0,745	7,12	27	3,9



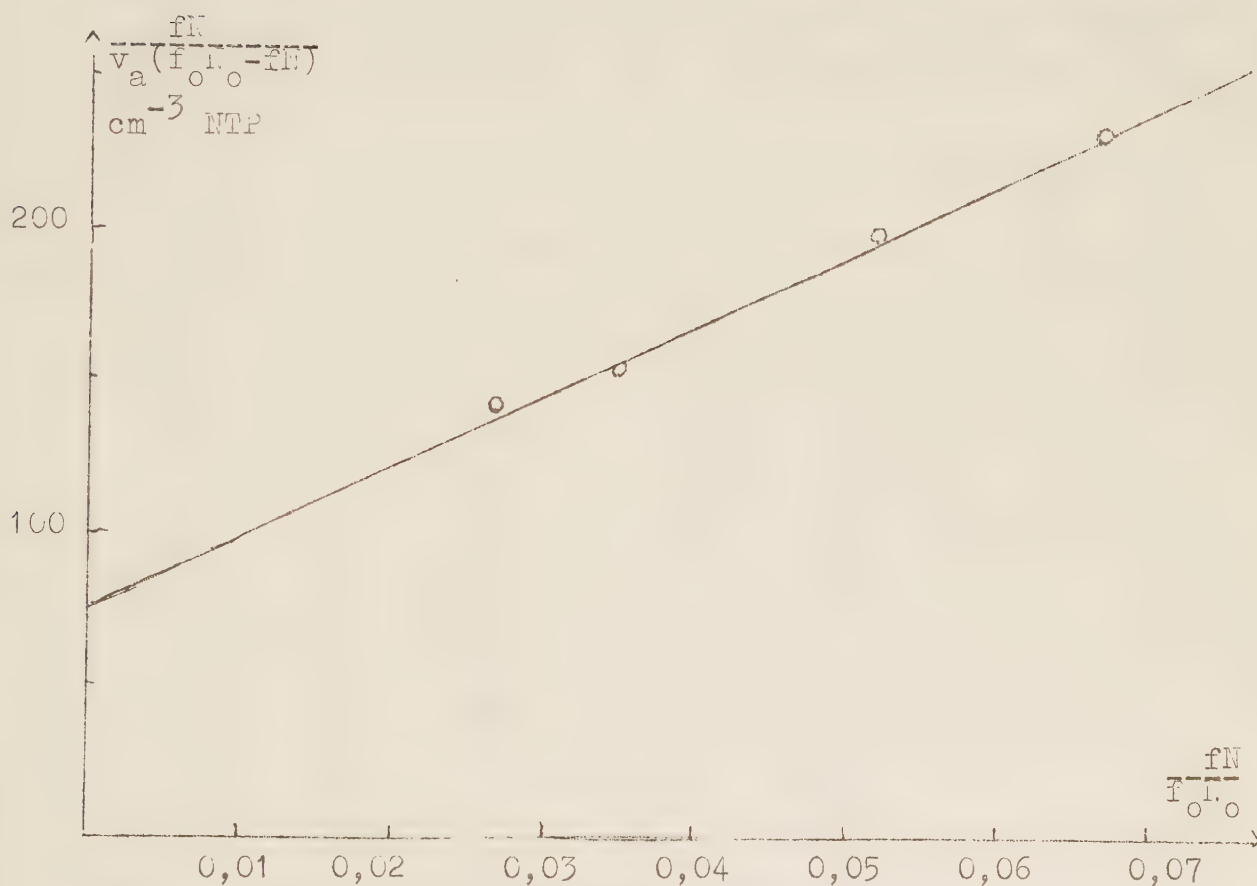
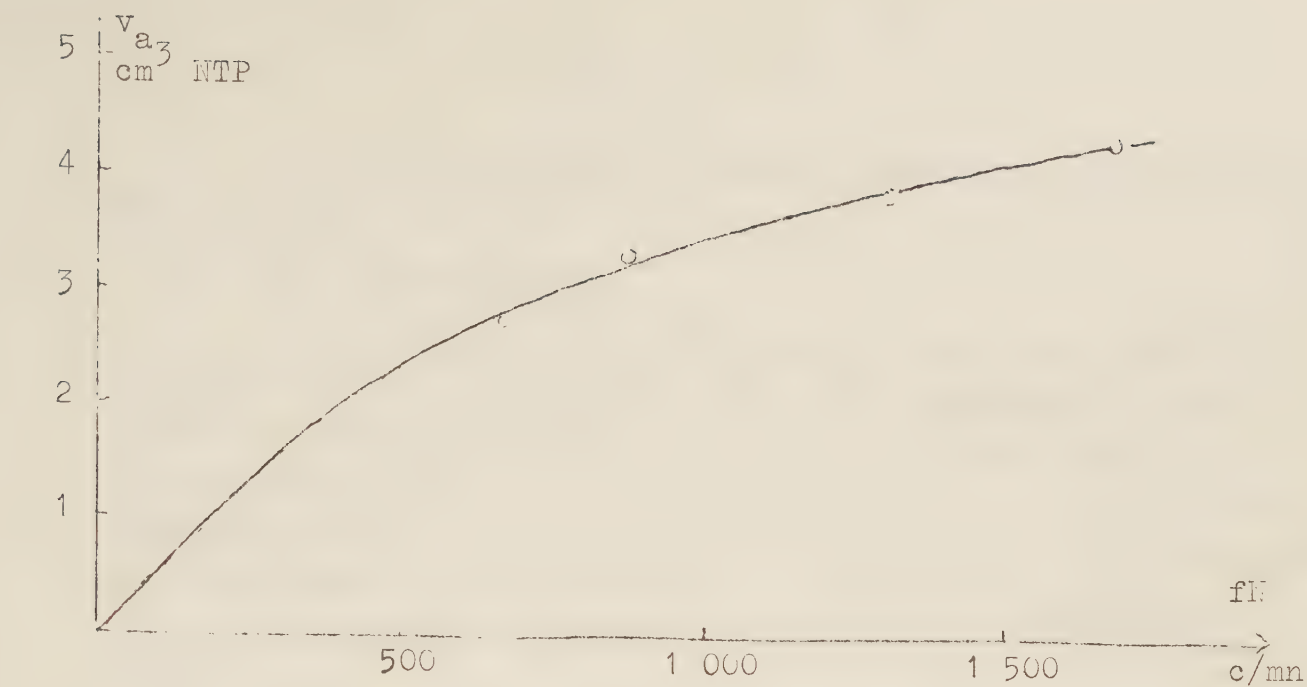


FIGURE 5 - Isotherme d'adsorption et sa transformée de BET pour le porte-échantillon n°IIa.

La figure 5 représente l'isotherme expérimentale et sa transformée BET pour l'ampoule IIa.

3°) Le Carborundum.

Les échantillons se présentent sous la forme d'une poudre dont les grains ont une forme irrégulière. Leur taille correspond à un tamis de 400 mesh. Les dimensions des particules sont comprises entre 5 et 48 μ . La moyenne est évaluée à 14 μ par examen au microscope. La surface, estimée en assimilant les particules à des sphères de 14 μ de diamètre et de coefficient de rugosité égal à 1, est 0,135 m²/g.

Les mesures par diffusion centrale des rayons X ⁽⁵⁸⁾ indiquent 0,340 m²/g.

Dans le tableau ci-dessous on indique pour chaque échantillon la surface mesurée S, la surface spécifique corrigée de la contribution du porte-échantillon = S₁, et la surface spécifique S₂ calculée à l'aide du graphique de la figure 6.

Poids échantillon (mg)	N° porte-échantillon	S ₂ (m ²)	S ₁ (m ² /g)	S ₂ (m ² /g)
51,2	Ib	0,021	0,32	0,37 ± 0,02
712,5	Ia	0,23	0,31	
45,5	Ib	0,016	0,26	
45,8	Ib	0,019	0,30	
30,8	Ic	0,013	0,27	
74,9	IIa	0,025	0,29	
608,5	IIb	0,23	0,37	
317,1	IIb	0,13	0,40	
260,8	IIc	0,10	0,36	
423,4	IIa	0,15	0,34	
333,4	IIb	0,13	0,39	0,37 ± 0,02
286,3	IIc	0,11	0,37	

La figure 7 représente un exemple d'isotherme expérimentale avec sa transformée de BET.

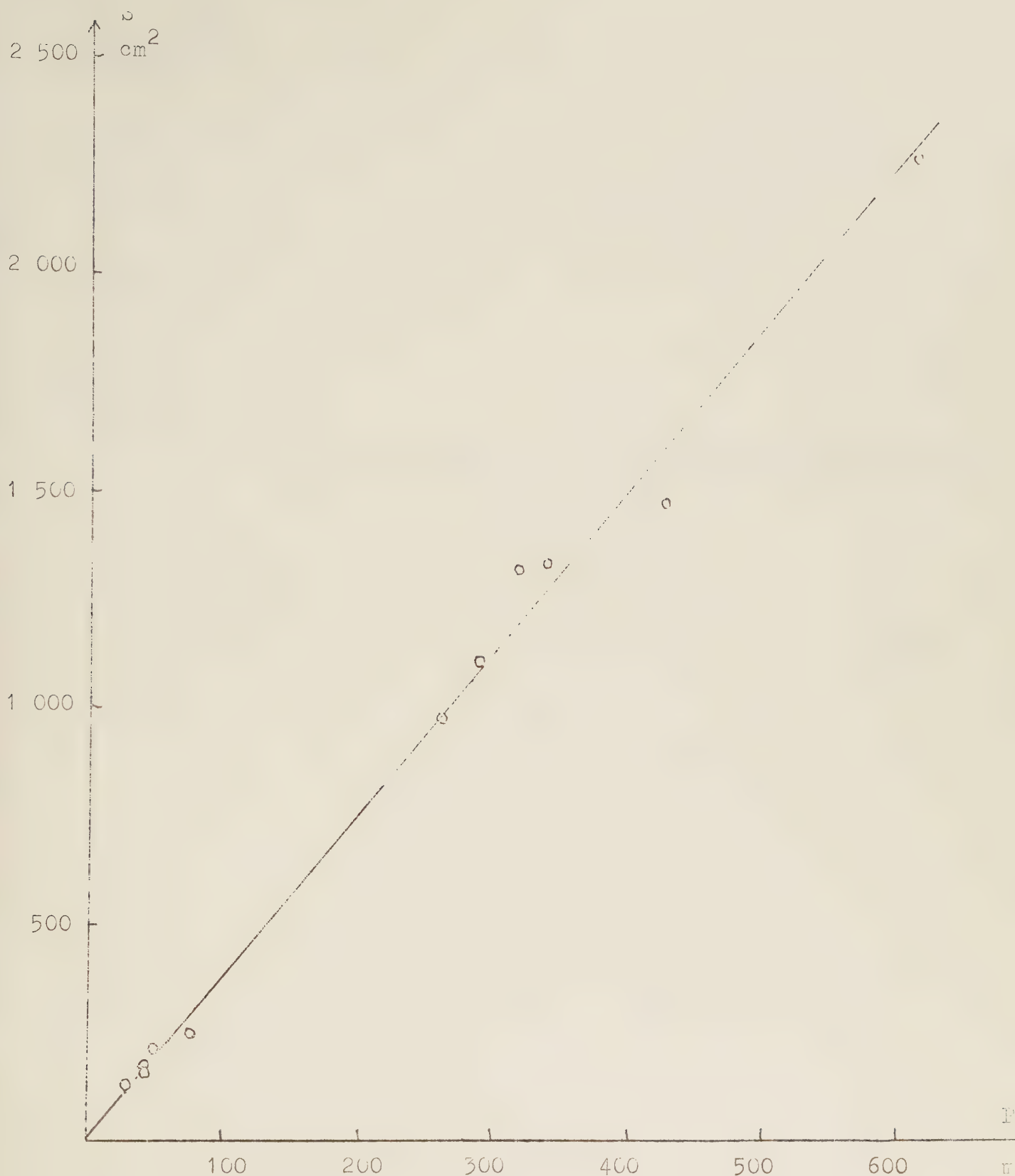


FIGURE 6 - Surface des échantillons de carborandum et de leurs porteurs en fonction de leur poids.

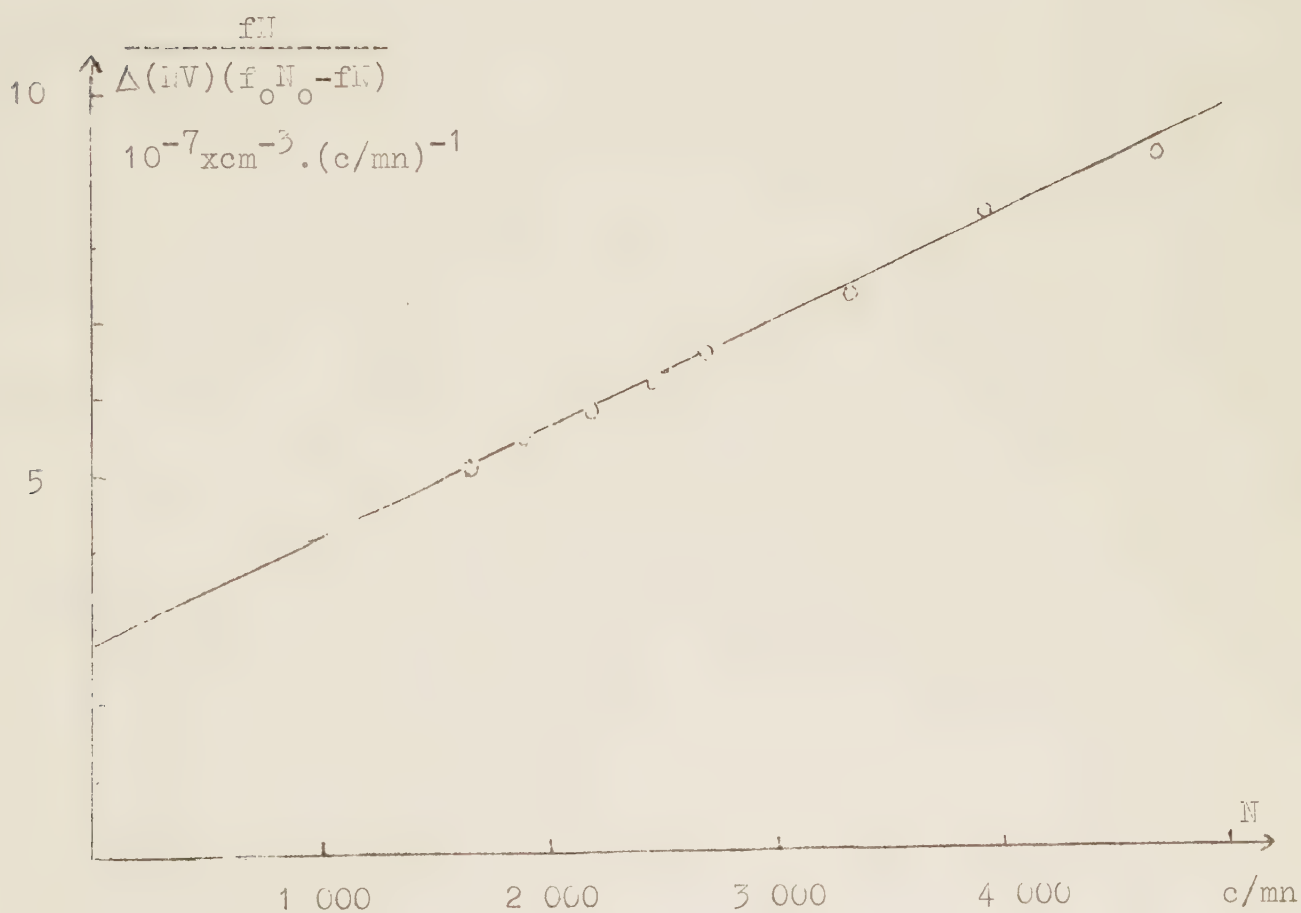
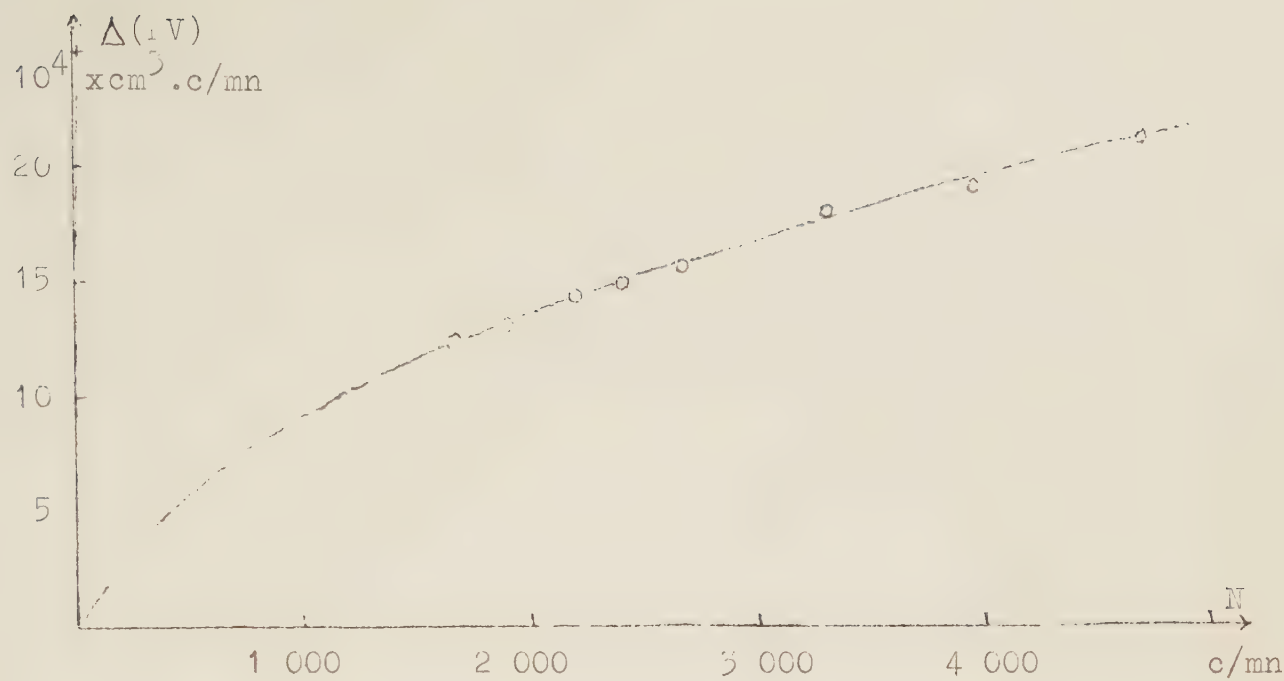


FIGURE 7 - Isotherme et sa transformée de BET pour un échantillon de carborandum.

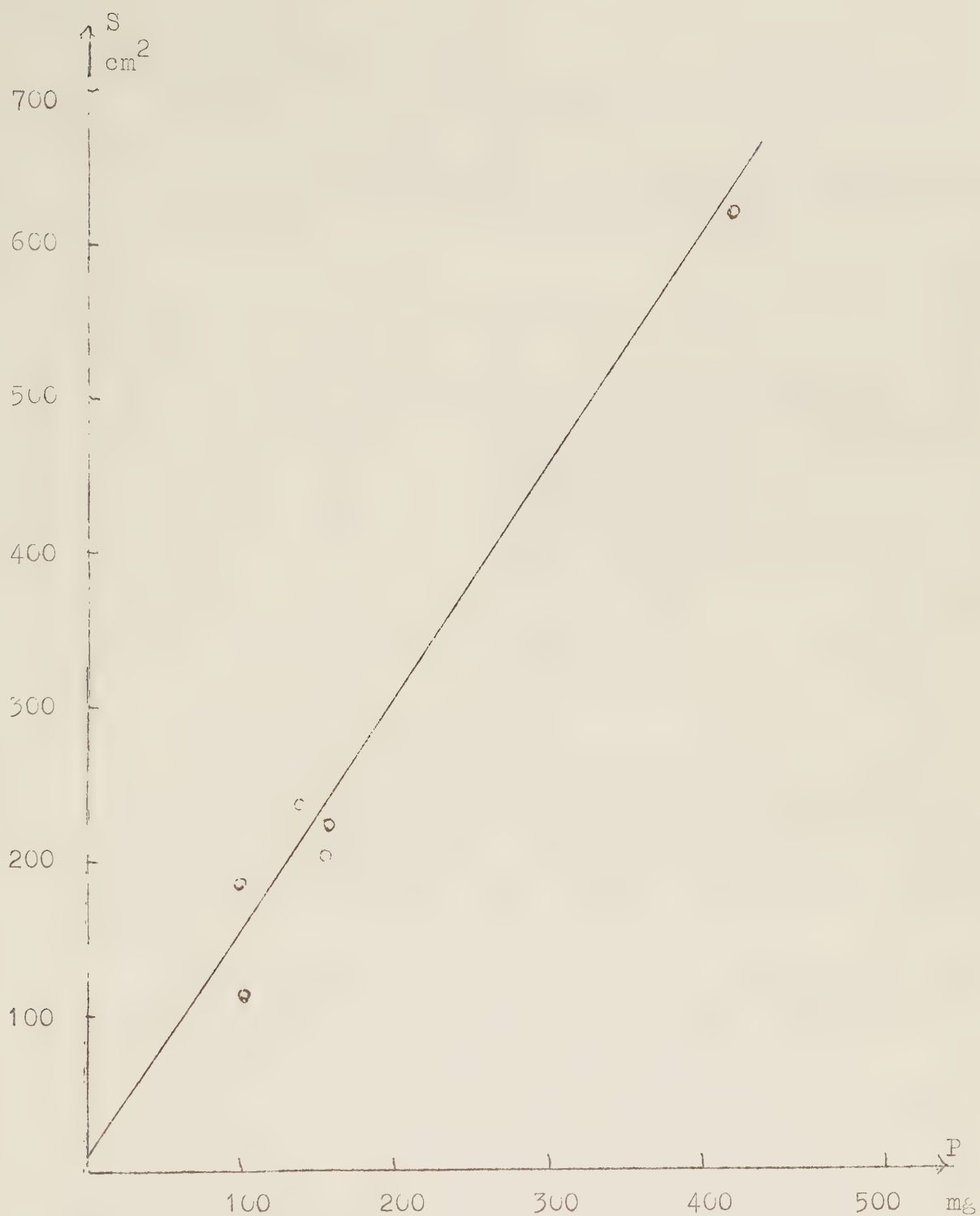


FIGURE 8 - Surface des échantillons de formiate de nickel et de leurs porteurs en fonction de leur poids.

4°) Le formiate de nickel.

Ce produit sert à la préparation de nickel catalytique. Il a l'aspect d'une poudre de couleur verte.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau ci-dessous. La valeur S_2 est calculée à partir de la figure 8.

Poids échantillon (mg)	N° porte-échantillon	S (m^2)	S_1 (m^2/g)	S_2 (m^2/g)
98,6	IIc	0,019	0,16	$0,14 \pm 0,01$
157,1	IIc	0,020	0,11	
105,5	IIa	0,011	0,090	
420,1	Id	0,063	0,135	
138,0	IIa	0,025	0,165	
158,1	IIb	0,023	0,13	

5°) Les micro-billes de verre.

Il est très intéressant de connaître la surface des billes de verre qui servent au remplissage des colonnes de chromatographie. En effet, leur emploi suppose qu'elles ont une influence négligeable sur l'adsorption des gaz, La mesure de leur surface doit servir à préciser l'importance de leur rôle.

Deux lots ont été étudiés. Le premier n'a subi aucun traitement, le deuxième a été plongé dans le mélange sulfochromique pendant une heure, et l'on va comparer leurs coefficients de rugosité.

Dans les deux lots, les billes de verre ont une taille comprise entre 60 et 80 mesh. Leur diamètre varie entre 160 et 240 μ , la moyenne étant proche de 200 μ . Leur forme est sensiblement sphérique. La surface géométrique calculée à partir du diamètre de 200 μ vaut $0,016 m^2/g$.

Les résultats sont groupés ci-après. La surface spécifique S_2 étant calculée d'après la figure 9.

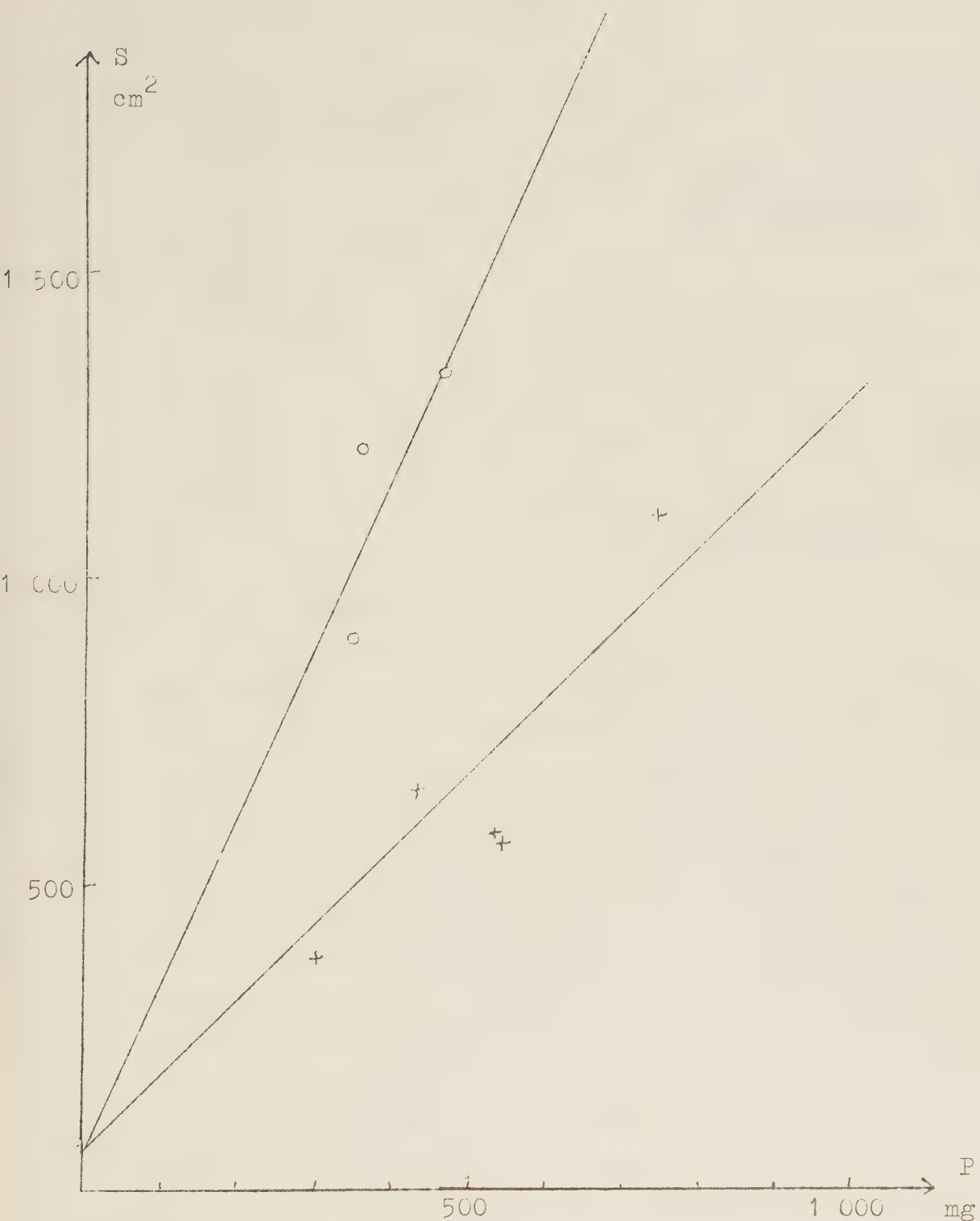


FIGURE 9 - Surface des échantillons de microbilles de verre dans leurs porteurs en fonction de leur poids :
 (o) billes non traitées,
 (+) billes traitées au mélange sulfochromique.

Poids échantillon (mg)	N° du porte échantillon	Nature du verre	S (m ²)	S ₁ (m ² /g)	S ₂ (m ² /g)
463,5	IIc	ordinaire	0,13	0,28	0,28 ± 0,03
392,7	IIa		0,12	0,30	
365,5	IIb		0,090	0,24	
397,4	IIc	traité au mélange sulfo-chromique	0,038	0,090	0,12 ± 0,02
748,7	IIa		0,11	0,14	
433,7	IIb		0,066	0,14	
539,9	IIc		0,059	0,10	
543,4	IIa		0,066	0,10	

C - Discussion

La mesure des surfaces supérieures à 0,3 m² est peut précise car l'erreur sur le n^e point est environ n fois plus grande que l'erreur sur le premier. De telles déterminations sont pourtant nécessaires pour la confrontation avec les résultats de l'adsorption d'azote.

La mesure des petites surfaces est possible jusqu'à des valeurs de 30 cm². Mais elle est entachée de l'erreur apportée par le porte-échantillon. Celle-ci est difficile à évaluer car, d'une expérience à l'autre, l'état de surface des ampoules peut varier. La correction graphique qui fournit la valeur S₂ de la surface spécifique a l'inconvénient de mettre en jeu plusieurs ampoules alors que, pour tenir compte des différentes surfaces de ces ampoules, il n'est effectué qu'une seule correction moyenne. Elle peut néanmoins fournir une valeur convenable de la surface spécifique du solide, puisque le tracé de la droite est principalement déterminé par les surfaces totales les plus élevées où la contribution du porte-échantillon est faible.

Il semble utile de préciser que les mesures effectuées sur des masses faibles sont aptes à déterminer la surface adsorbante totale tandis que les mesures de surfaces spécifiques sont précises quand l'échantillon a une surface comprise entre 0,05 et 0,20 m².

Aussi convient-il de rechercher un meilleur moyen de connaître le volume de krypton adsorbé par les échantillons dans un grand domaine de surfaces. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'utilisation du rayonnement du krypton 85 pour mesurer directement les quantités d'adsorbat fixées sur le solide.

CHAPITRE III

DETERMINATION DIRECTE DES VOLUMES ADSORBES

Le **taux** de désintégration d'une source radioactive est proportionnel au nombre d'atomes qui la composent. Il permet de connaître la pression d'un gaz marqué si le taux de comptage est effectué à la température ambiante dans un volume constant (relation I.3). Mais si le détecteur de rayonnement est placé devant l'échantillon adsorbant, le taux de comptage permet de déterminer le volume de gaz marqué, adsorbé ⁽⁵⁹⁾. Il faut distinguer dans ces conditions, la composante des rayonnements due au gaz de celle qui provient de l'adsorbat. Il est également indispensable d'étalonner les mesures de radioactivité par des expériences de volumétrie.

I - Appareillage

A) Le détecteur des rayonnements du krypton 85 adsorbé répond à plusieurs exigences : il doit fonctionner à la température de l'azote liquide et résister aux variations de pression ; il faut qu'il soit facilement démontable pour permettre de changer d'échantillon et suffisamment rigide pour garder une efficacité constante.

La cellule représentée par la figure 10 a été construite dans ce but. Elle comporte deux parties a et b. La première (a) peut recevoir dans une position fixe, une nacelle en acier inoxydable, qui contient l'échantillon. Le support de la nacelle est relié à la rampe à gaz et s'adapte à la partie (b) par deux rodages parallèles. Le volume compris entre les parties a et b détermine la quantité de gaz présente dans le porte-échantillon.

La partie (b) contient le détecteur de rayonnements et se termine par une fenêtre mince tangente à la surface de l'échantillon. La fenêtre en Pyrex a une épaisseur de 0,21 mm. Les nacelles dont la profondeur varie entre 0,5 et 2 mm sont remplies jusqu'au niveau des bords. Le niveau de l'azote liquide est maintenu constant pour fixer le volume immergé ; il permet au détecteur de conserver le même rendement au cours de l'expérience (60).

L'électronique associée au détecteur de rayonnement est la même que celle du compteur N : elle comprend une alimentation, un préamplificateur, un amplificateur, un discriminateur et une échelle de comptage.

L'influence des champs magnétiques et électriques est éliminée. De plus tout l'appareil d'adsorption est placé dans une armoire étanche à la lumière.

B) L'appareillage volumétrique décrit dans le chapitre II a été modifié comme l'indique la figure 11 ; son volume constant est constitué par le volume v_N associé au détecteur des rayonnements du krypton gazeux, le volume v_A constitué par la partie de la cellule de détection plongée dans l'azote liquide, et v_R le volume compris entre v_A et v_N . Les valeurs de ces trois volumes sont

$$\begin{aligned}v_N &= 14,2 \text{ cm}^3 \\v_A &= 5,5 \text{ cm}^3 \\v_R &= 9,2 \text{ cm}^3\end{aligned}$$

Les quantités de gaz introduites sont mesurées par comptage des désintégrations produites dans v_N ; le taux de comptage produit par la pression d'adsorption est indiqué lorsque v_N est mis en communication avec $(v_R + v_A)$.

Cet appareil améliore la précision des mesures volumétriques parce qu'il a un volume faible et que le rendement du compteur N est maximum : la plus petite variation de pression décelable correspond à une quantité de gaz très faible. Le domaine des surfaces mesurables est augmenté parce que les introductions successives de krypton dans l'enceinte permettent de faire varier largement les pressions d'équilibre d'adsorption. Pourtant on peut remarquer que la précision relative sur une expérience est atténuée par l'importance du volume immergé v_A et l'incertitude sur les volumes placés aux températures intermédiaires entre celle de l'azote liquide et la température ambiante T.

II - Détermination volumétrique de la quantité de krypton adsorbé

La quantité de gaz introduite dans l'appareil est proportionnelle à $N_1 v_N$, où N_1 désigne le taux de comptage du détecteur N.

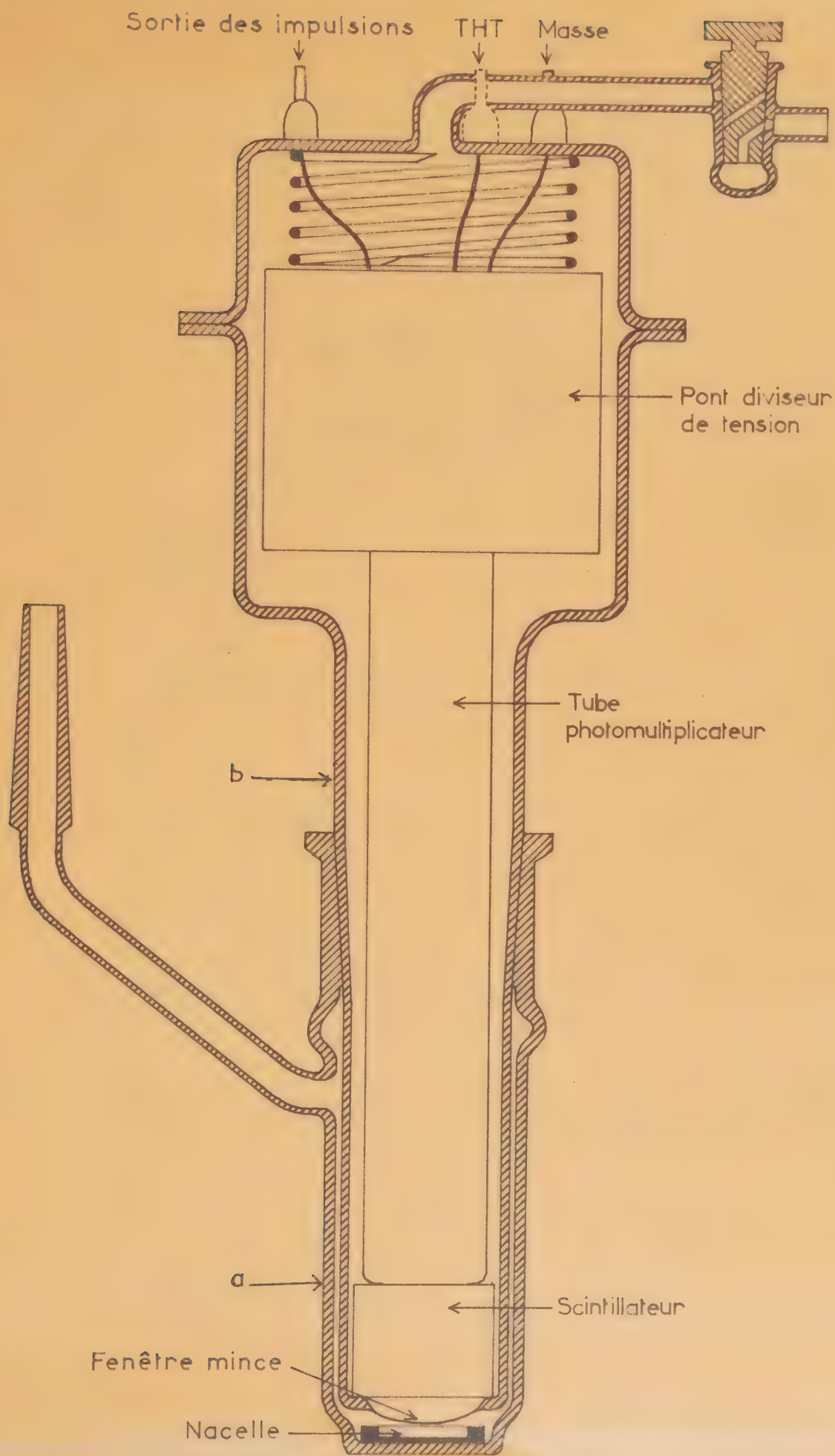


FIGURE 10. Sonde à scintillation pour la mesure directe des volumes adsorbés.

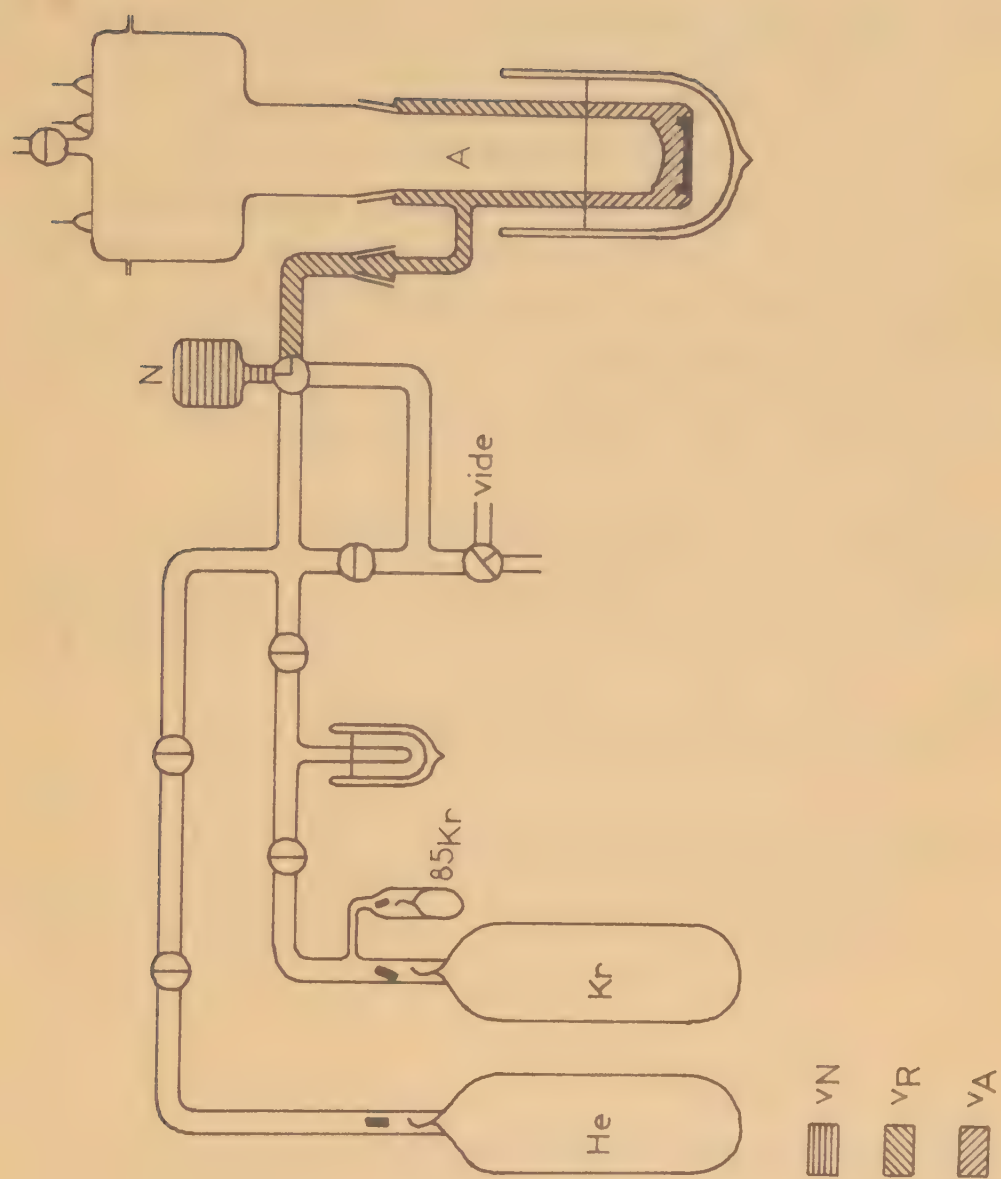


FIGURE 11.- Appareillage pour la détermination directe des volumes adsorbés.

Le volume de gaz restant dans l'enceinte exprimé sous les conditions normales de température et de pression s'écrit :

$$V_g = KN_e (v_N + v_R + f \frac{T}{T'} v_A) \text{ avec } K = \frac{273}{760} \alpha$$

N_e désigne le taux de comptage à l'équilibre d'adsorption,

T' la température absolue de l'azote liquide,

T la température absolue du compteur N ,

le facteur f est déterminé expérimentalement, en comparant les isothermes obtenues à l'aide du nouvel appareil à celles que l'appareil précédent a fourni pour les mêmes produits.

Le volume adsorbé, exprimé en cm^3 dans les conditions normales de température et de pression, s'écrit, d'après l'équation (II.1).

$$v_a = \frac{273}{760} \alpha \left[N_1 v_N - N_e (v_N + v_R + f \frac{T}{T'} v_A) \right]$$

Lors de la mesure on désigne par N_i le taux de comptage dans v_N seul et par N'_i le taux de comptage dans $(v_N + v_R + v_A)$. Le volume adsorbé est alors :

$$v_a = K \left[v_N \sum_i (N_i - N'_{i-1}) - (v_R + v_A \frac{T}{T'} f) N'_1 \right] \quad (\text{III.1})$$

L'équation de BET permet de calculer graphiquement v_m à partir des différentes valeurs de v_a et des pressions relatives d'adsorption. La surface de l'échantillon se déduit de v_m , le volume adsorbé dans une couche monomoléculaire, par la formule (II.3).

$$S = k v_m$$

III - Analyse du taux de comptage des rayonnements émis dans la cellule d'adsorption

A - Le taux de comptage total

1°) Le taux de comptage A , corrigé du mouvement propre est la somme de quatre termes:

A_1 dû au krypton adsorbé sur la fenêtre,

A_2 dû au krypton adsorbé sur les bords de nacelle,

A_3 dû au gaz en équilibre avec l'adsorbat, et au krypton adsorbé sur les parois du tube (a),

A_4 dû au krypton adsorbé sur l'échantillon.

$$\text{On a : } A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (\text{III.2})$$

2°) On peut relier les taux de désintégration aux surfaces adsorbantes par des coefficients α_1 et aux volumes de gaz par des coefficients γ_1 . Le taux de désintégration total est :

$$A' = \alpha_1 P_1 S_1 + \alpha_2 P_2 S_2 + \gamma_3 V_3 + A'_4$$

S_1 désigne la surface de la fenêtre,

S_2 la surface des bords de nacelle et des bords de l'enceinte immergée,

P_1 et P_2 sont les coefficients de rugosité correspondants,

V_3 est le volume de gaz compris entre S_1 , S_2 et l'échantillon,

Le terme A'_4 sera étudié en détail plus loin.

Les coefficients α_1 sont liés aux taux de recouvrement $\Theta_{(P)}$ par la formule :

$$\alpha_1 = \frac{\delta \gamma}{\sigma N} \Theta(P) = \frac{\delta}{k} \Theta(P) \quad (\text{III.3})$$

où δ désigne le taux de désintégration d'un cm^3 de krypton marqué, dans les conditions normales de température et de pression.

Les coefficients α_1 sont liés à la pression P puis au taux de comptage du détecteur N_T par les formules :

$$\gamma_1 = \delta f \frac{P}{T'} \frac{273}{760} = \delta f \frac{T_N}{T'} \frac{P_0}{P_N} \frac{N_1}{N_0} \quad (\text{III.4})$$

T_N et P_N désignent les températures et pressions normales,

P_0 la pression de saturation du krypton à la température T' de l'azote liquide.

Cette pression P_0 produit un taux de comptage N_0 dans le détecteur N porté à la température constante T . N_1 est le taux de comptage de N à l'équilibre.

3°) Les taux de désintégration sont liés aux taux de comptage par les coefficients géométriques ω_1 et les facteurs de transmission des rayonnements par la fenêtre β_1 .

Le coefficient géométrique ω_1 est le rapport de l'angle solide sous lequel une surface ou un volume voit le scintillateur, à l'angle solide maximal de 4π stéradians.

Si l'on suppose que l'on peut définir pour chaque surface ou chaque volume un coefficient géométrique moyen et un facteur de transmission moyen par la fenêtre, l'expression du taux de comptage devient :

$$A = \alpha_1 \rho_1 \beta_1 \omega_1 S_1 + \alpha_2 \rho_2 \beta_2 \omega_2 S_2 + \beta_3 \gamma_3 \omega_3 v_3 + A_4 \quad (\text{III.5})$$

4°) Les trois premiers termes qui composent le taux de comptage A doivent être connus de façon à permettre d'atteindre A_4 le taux de comptage dû à l'échantillon.

Une estimation théorique des coefficients β_1 et ω_1 est difficile à cause de la complexité des surfaces. Leur détermination expérimentale à l'aide de la radioactivité exigerait qu'une comparaison entre les mesures effectuées à la température de l'azote liquide et celles qui sont faites à la température ambiante, soit possible : en fait cela est difficile car le bruit de fond augmente plus vite que l'efficacité quand la température s'élève (⁶¹). L'estimation de la somme (A_1 et $A_2 + A_3$) sera effectuée à l'aide des expériences de volumétrie.

B - Le taux de comptage dû à l'échantillon

1°) Le taux de comptage A_4 provient de la désintégration des atomes de krypton 85 présents dans le volume de l'échantillon. Supposons que les grains d'adsorbant soient sphériques et que leur diamètre $2r$ soit beaucoup plus petit que le parcours maximal des électrons du ⁸⁵Kr dans l'échantillon. La répartition des sphères est considérée comme homogène dans le volume de la nacelle.

Si ρ_4 représente le coefficient de rugosité de ces sphères, d leur poids spécifique et w leur poids spécifique apparent, la surface spécifique s'écrit :

$$S_S = \frac{3\rho_4}{r d} \quad (\text{III.6})$$

Le poids spécifique d dépend de la nature de l'échantillon ; il est donné par les tables de constantes.

Le poids spécifique apparent w dépend du poids p de l'échantillon qui remplit la nacelle de surface S et de profondeur h .

$$w = \frac{p}{Sh} \quad (\text{III.7})$$

Le taux de désintégration du ^{85}Kr adsorbé sur l'échantillon, pour un taux de recouvrement $\Theta(P)$, a pour valeur d'après la formule (III.3) :

$$A'_a = p S_s \frac{\delta N_s(P)}{\sigma N_s} = p \frac{S_s}{k} \Theta(P) \quad (\text{III.8})$$

La nacelle contient aussi du gaz occupant le volume v_g libre entre les particules :

$$v_g = S h \left(1 - \frac{w}{d}\right)$$

Le taux de désintégration du gaz présent dans la nacelle est :

$$A'_g = f \frac{T_N}{T} \frac{N_1}{N_0} \frac{P_0}{P_N} S h \left(1 - \frac{w}{d}\right) \quad (\text{III.9})$$

Le taux de désintégration de tout le krypton présent dans la nacelle s'exprime donc :

$$A'_4 = A'_a + A'_g = S h \left[\frac{S_s w}{k} \Theta(P) + f \frac{T_N}{T} \frac{N_1}{N_0} \frac{P_0}{P_N} \frac{(d - w)}{d} \right] \quad (\text{III.10})$$

2°) La présence d'atomes radioactifs à l'intérieur de l'échantillon entraîne la nécessité d'effectuer les corrections de l'absorption du rayonnement dans la matière. La transmission d'un rayonnement par un écran matériel est un phénomène complexe. On peut cependant la décrire par une loi exponentielle (62 à 66).

$$\frac{A}{A_0} = e^{-\mu x} \quad (\text{III.11})$$

x est l'épaisseur de matière traversée exprimée en cm,

μ le coefficient d'absorption linéaire,

A le taux de comptage à travers l'écran,

A_0 le taux de comptage en l'absence d'écran.

En général on exprime les épaisseurs en mg/cm^2 . Si on désigne par t ces épaisseurs et par $\frac{1}{\lambda}$ le coefficient d'absorption massique la loi de transmission s'écrit :

$$\frac{A}{A_0} = e^{-t/\lambda} \text{ avec } t = \frac{p}{S}$$

Le coefficient d'absorption massique est lié à l'énergie du rayonnement (⁶⁷ à ⁶⁹) et au parcours moitié $t_{1/2}$ des rayonnements β dans le matériau par :

$$\lambda = 55 E^{3/2}$$

$$\text{et } \lambda = \frac{t_{1/2}}{\text{Log } 2}$$

Il varie aussi avec la nature du matériau constituant l'écran.

Si l'absorbant est un corps de formule $X_m Y_n$ on compare sa masse atomique moyenne à celle de l'aluminium. Le coefficient d'absorption dans l'aluminium est assez bien connu. On en déduit le coefficient d'absorption du rayonnement $1/\lambda \bar{M}$ dans le matériau de masse atomique moyenne $\bar{M}$, grâce à la relation (⁶⁹) :

$$\frac{1}{\lambda \bar{M}} = \frac{1}{\lambda_{Al}} \left(\frac{1 + \frac{27}{100} \frac{\bar{M}}{M}}{1 + \frac{27}{100}} \right) \text{ avec } \bar{M} = \frac{mX + nY}{m + n}$$

où X et Y désignent les masses atomiques des constituants.

3°) L'intensité des rayonnements, due à une couche d'épaisseur dt située à une profondeur t est :

$$dA''_4 = \omega_4 S \frac{A'_4}{p} e^{-t/\lambda \bar{M}} dt$$

Le taux de comptage théorique pour tout échantillon s'écrit :

$$A'' = \int_0^{p/S} \omega_4 S \frac{A'_4}{p} e^{-t/\lambda \bar{M}} dt = \frac{S A'_4}{p} \int_0^{p/S} \omega_4 e^{-t/\lambda \bar{M}} dt$$

Si ω_4 est assez faible pour que l'on puisse négliger sa variation avec la profondeur de la nacelle (^{71,72}) on trouve :

$$A''_4 = A'_4 \frac{S}{p} \omega_4 \lambda_{\overline{M}} (1 - e^{-x/S\lambda_{\overline{M}}}) \quad (\text{III.12})$$

Le deuxième terme devient rapidement négligeable, même pour des profondeurs de nacelle faibles puisque le parcours maximal des rayons β du ⁸⁵Kr dans l'aluminium est évalué à 234 mg/cm² soit 0,87 mm.

L'activité maximale transmise par l'échantillon a pour expression :

$$A''_4 = \frac{S A'_4 \omega_4}{p} \lambda_{\overline{M}}$$

soit d'après l'équation (III.10) :

$$A''_4 = \lambda_{\overline{M}} \omega_4 \delta S \left[\frac{S}{k} \frac{\Theta(P)}{S} + f \frac{T_N}{T} \frac{N_1}{N_0} \frac{P_0}{P_N} \left(-\frac{d-w}{wd} \right) \right] \quad (\text{III.13})$$

Le deuxième terme peut être facilement négligé comme le montre l'exemple ci-dessous :

$$A''_4 = \lambda_{\overline{M}} \omega_4 \delta S \left[S_s \Theta(P) 173.10^{-3} + 5,210^{-3} \frac{d-w}{wd} \right]$$

avec $N_1/N_0 = 0,6$ et $f = 1$, Θ étant alors plus grand que 1.

Le coefficient géométrique s'exprime par la formule (⁷³) :

$$\omega_4 = \frac{D-Z}{2 \cdot D} \left[1 - \frac{3b^2 Z(Z+D)}{8 D^4} \right] \quad (\text{III.14})$$

cù :

a désigne le rayon de la fenêtre,

b le rayon de la source,

Z la distance de la fenêtre à la source,

$$D = \sqrt{Z^2 + a^2},$$

avec $a = 9$ mm, $b = 7,5$ mm et $Z = 6$ mm, $\omega_4 = 0,188$

Le coefficient de transmission de la fenêtre s'exprime par la loi exponentielle :

$$\beta_4 = \frac{A_4}{A''_4} = e^{-t/\lambda_{\overline{M}}}$$

Comme $x = 0,21$ mm, $d = 2,3$ g/cm³ et $\bar{M} = 20$

Il vient : $\beta_4 = 0,235$

La rétrodiffusion dans la fenêtre ~~et~~ dans l'échantillon n'est pas prise en considération à cause du peu d'importance relative qu'elle prend par rapport au rayonnement direct (⁷⁴ à ⁷⁶). Les numéros atomiques des produits examinés sont faibles et l'énergie rétrodiffusée est inférieure à l'énergie directe de sorte que les variations du taux de comptage ~~résultat~~ sont inférieures à l'erreur expérimentale.

On peut vérifier également que le krypton gazeux n'absorbe pratiquement pas le rayonnement de 0,67 MeV. En étudiant l'atténuation produite par une épaisseur d'un cm de gaz sous la pression 0,5 P₀, on trouve les valeurs des coefficients de transmission du gaz η aux deux températures de mesure :

$$\text{à } 20^\circ\text{C } \eta = A/A_0 = 0,999912$$

$$\text{à } -195^\circ\text{C } \eta = A/A_0 = 0,9967$$

L'absorption du rayonnement par le gaz est négligeable, d'autant plus que les épaisseurs traversées sont inférieures au cm.

Finalement le taux de comptage théorique dû à l'échantillon vaut :

$$A_4 = \beta_4 \frac{\omega_4}{k} \lambda_{\bar{M}} \delta S S_s \Theta(P) = \frac{\frac{C}{\bar{M}}}{1 + \frac{\bar{M}}{100}} S_s \Theta(P) \quad (\text{III.15})$$

Sachant que :

$$s = 1,72 \text{ cm}^2$$

$$\lambda_{Al} = 31,6 \text{ mg/cm}^2$$

$$\delta = 2,2 \cdot 10^7 \text{ c/mm/cm}^3 \text{ (NTP)}$$

$$\beta_4 = 0,235$$

$$\omega_4 = 0,188$$

$$k = 5,78 \text{ m}^2/\text{cm}^3 \text{ (NTP)}$$

on trouve :

$$A_4 = 1,16 \cdot 10^4 \cdot \frac{S_s \Theta(P)}{1 + \frac{\bar{M}}{100}}$$

IV - Résultats

L'étude de l'adsorption de krypton marqué, sur divers échantillons a pour but de comparer les surfaces calculées par volumétrie aux taux de comptage observés dans la cellule d'adsorption. Le poids de l'échantillon étant connu la comparaison entre $S_s \cdot \Theta(P)$ et les volumes adsorbés calculés est aisée. Chaque produit est examiné dans des nacelles de profondeur croissante jusqu'à ce que le maximum de l'intensité du rayonnement transmis soit atteint.

A - Les mesures sans échantillon ont pour but de déterminer l'adsorption sur la fenêtre et les parois de l'enceinte, et de calculer la valeur de la somme ($A_1 + A_2 + A_3$).

1°) En l'absence d'échantillon des expériences sont effectuées sur la cellule d'adsorption contenant la nacelle la moins profonde puis la nacelle la plus profonde ; enfin, une adsorption est réalisée en l'absence de nacelle. Ces mesures permettent de fixer la valeur de f , le coefficient de correction du flux thermique. Elles servent aussi à calculer un coefficient de rugosité pour les nacelles et pour les parois de l'enceinte. Ces résultats sont groupés ci-dessous :

Adsorbant	Surface géométrique	Surface mesurée (cm ²)	ϵ
Cellule sans nacelle	56,2	112	2,0
Cellule avec nacelle	65,7	160	-
Nacelle	9,5	48	5,1

2°) Les courbes du taux de comptage A en fonction de la pression (Fig. 12) comportent une composante due à A_3 , une autre due au rayonnement du gaz présent dans la nacelle et une troisième due au krypton adsorbé. Si l'on admet que cette dernière composante est proportionnelle au volume adsorbé calculé, il est possible de déterminer l'influence des surfaces et des volumes extérieurs à l'échantillon sur le taux de comptage total. Cela revient à décomposer le taux de comptage mesuré en :

$$A = \chi V_a + \varphi N$$

où N désigne le taux de comptage du détecteur de krypton gazeux. Les coefficients χ et φ varient avec le type de nacelle. On les détermine en portant A/V_a en fonction de N/V_a . La droite obtenue a pour ordonnée à l'origine χ et pour pente φ . Ces coefficients servent à déterminer la fraction du taux de comptage qui est due au rayonnement du krypton adsorbé et à calculer le taux de comptage $B = \chi V_m$, qui correspond à la formation d'une couche unimoléculaire sur les parois de la cellule. Dans le tableau ci-dessous, ces valeurs sont portées en même temps que la pente finale des isothermes expérimentales.

Adsorbant	φ	$B = \chi V_m$ (c/mn)	Pente finale
Nacelle 0	0,033	480	0,095
Nacelle 3	0,038	500	0,080
Cellule sans nacelle	0,126	330	0,168

Par comparaison avec la correction ($A_1 + A_2 + A_3$) à appliquer au taux de comptage mesuré en présence d'un échantillon, on peut remarquer que les valeurs de χ et de φ sont maximales puisque la place de l'échantillon est occupée par du gaz et que le fond de la nacelle est soumis au détecteur. Il convient donc d'adopter les valeurs $\varphi = 0,03 N$; $B = 300$ c/mn pour corriger les taux de comptage expérimentaux. La validité de ce choix doit être confirmée par la proportionnalité entre les taux de comptage corrigés et les volumes adsorbés calculés.

B - Le carborandum

La surface spécifique de ces échantillons a été déterminée dans le chapitre II. La moyenne des résultats fournit $0,37 \text{ m}^2/\text{g}$. Le poids spécifique apparent est $1,22 \text{ g/cm}^3$ de sorte que la saturation de l'absorption du rayonnement n'est obtenue qu'avec les nacelles 2 et 3.

Les isothermes expérimentales $A = f(N)$, se superposent exactement. Les graphiques des taux de comptage A_{μ} , en fonction de la surface de l'échantillon couverte Σ sont portés sur la figure 13 où l'on exprime les surfaces en fonction de (NV) d'après la formule (III.1). On obtient les résultats suivants :

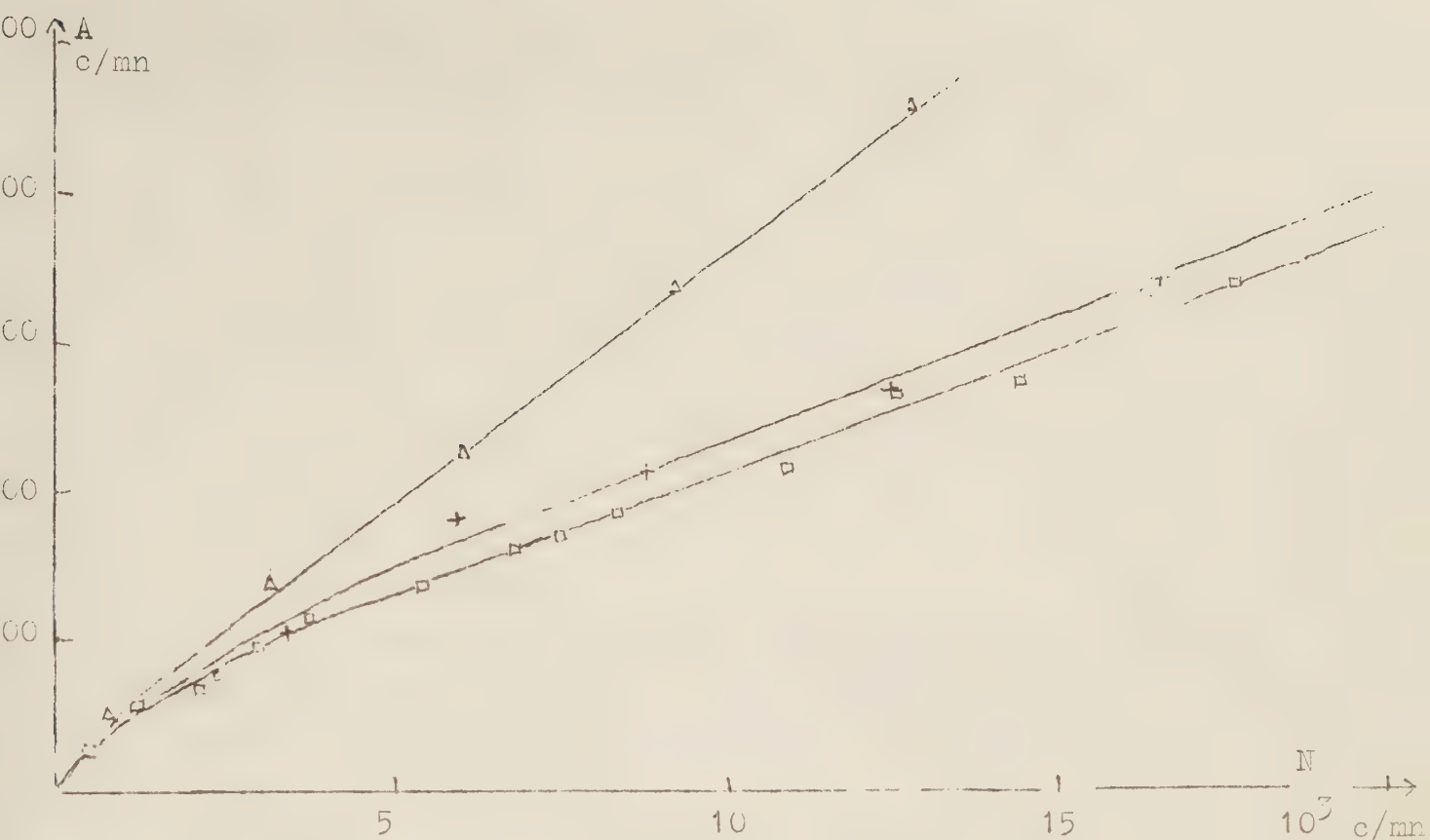


FIGURE 12 - Isothermes d'adsorption obtenues avec les nacelles n°0 ($\circ$), n°3 ($+$) et avec la cellule sans nacelle (Δ).

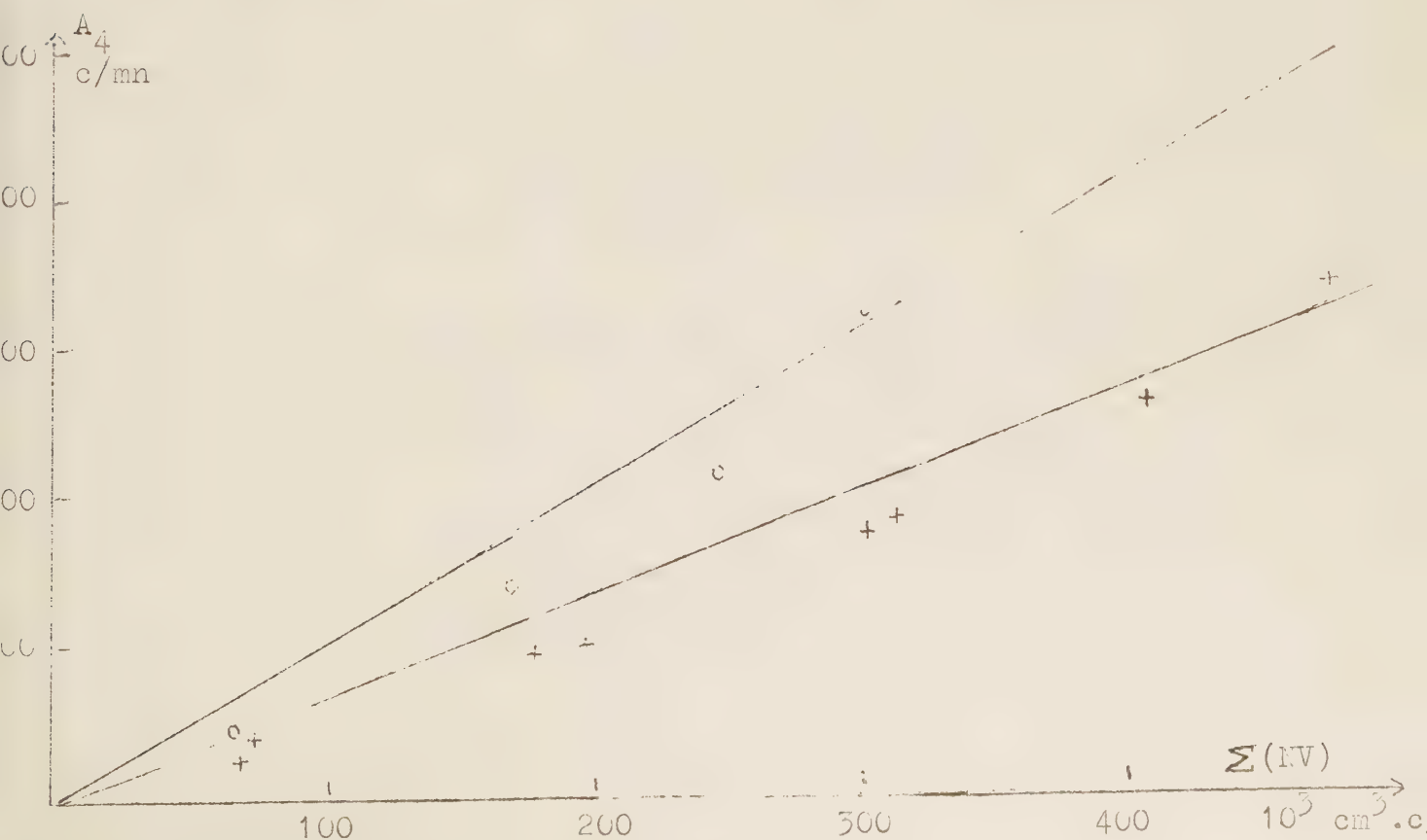


FIGURE 13 - Carborandum. Variation de A_4 en fonction de $\Sigma(NV)$: nacelle n°2 ($\circ$) et nacelle n°3 ($+$).

Nacelle n°	Poids p (mg)	pente m	p.m	moyenne
2	303,0	5,16	1,56	1,60
3	448,3	3,56	1,62	
3	455,2	3,56	1,62	

Le calcul du coefficient qui lie les taux de comptage à la surface spécifique du carborandum s'en déduit :

$$C'_{SiC} = \frac{C}{1 + \frac{M}{100}} = \frac{p \cdot m}{k \cdot K} = 4,11 \cdot 10^3 \text{ C/mn par m}^2/\text{g}$$

C - L'hydrargillite

L'hydrargillite sous forme cristallisée possède une surface assez faible pour être étudiée par notre technique. La volumétrie permet de calculer sa surface spécifique à l'aide de la relation (III.1) :

poids p (mg)	surface (m ²)	surface spécifique
218,5	0,137	0,63
339,2	0,229	0,66
480,3	0,307	0,64

Le graphique de A_4 en fonction de $\sum (NV)$ (Fig. 14) permet de calculer la pente m et d'en déduire la valeur de C'_h .

Les résultats sont groupés ci-dessous :

nacelle n°	poids (mg)	pente m	p.m	moyenne
1	218,5	8,6	1,88	1,79
2	339,2	5,3	1,80	
3	480,3	3,5	1,68	

Le coefficient C' de l'hydrargillite s'écrit :

$$C'_h = 4,60 \cdot 10^3 \text{ c/mn par m}^2/\text{g}$$



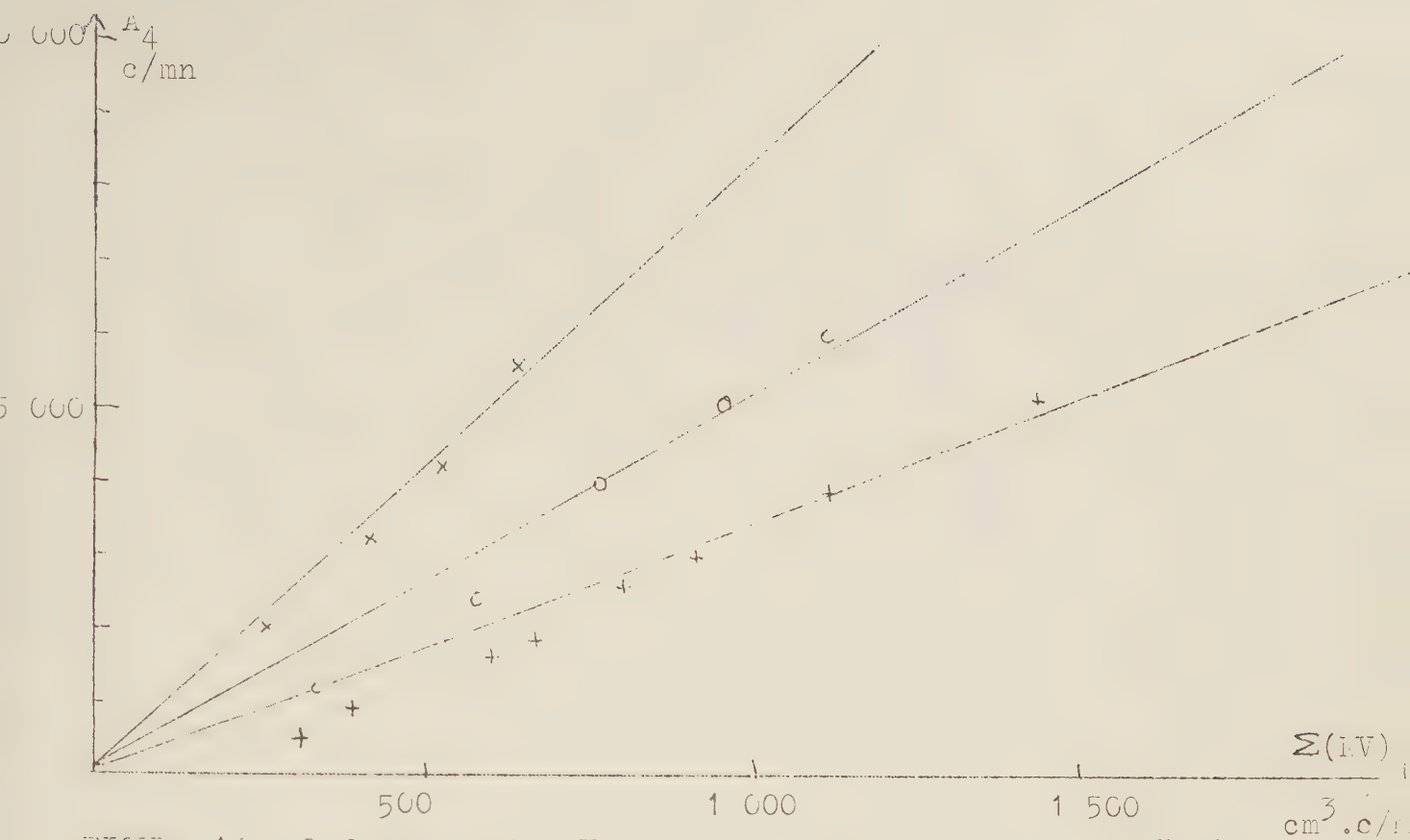


FIGURE 14 - Hydrargillite. Variation de A_4 en fonction de $\Sigma(NV)$:
 nacelle n°1 (x),
 nacelle n°2 (o),
 nacelle n°3 (+).

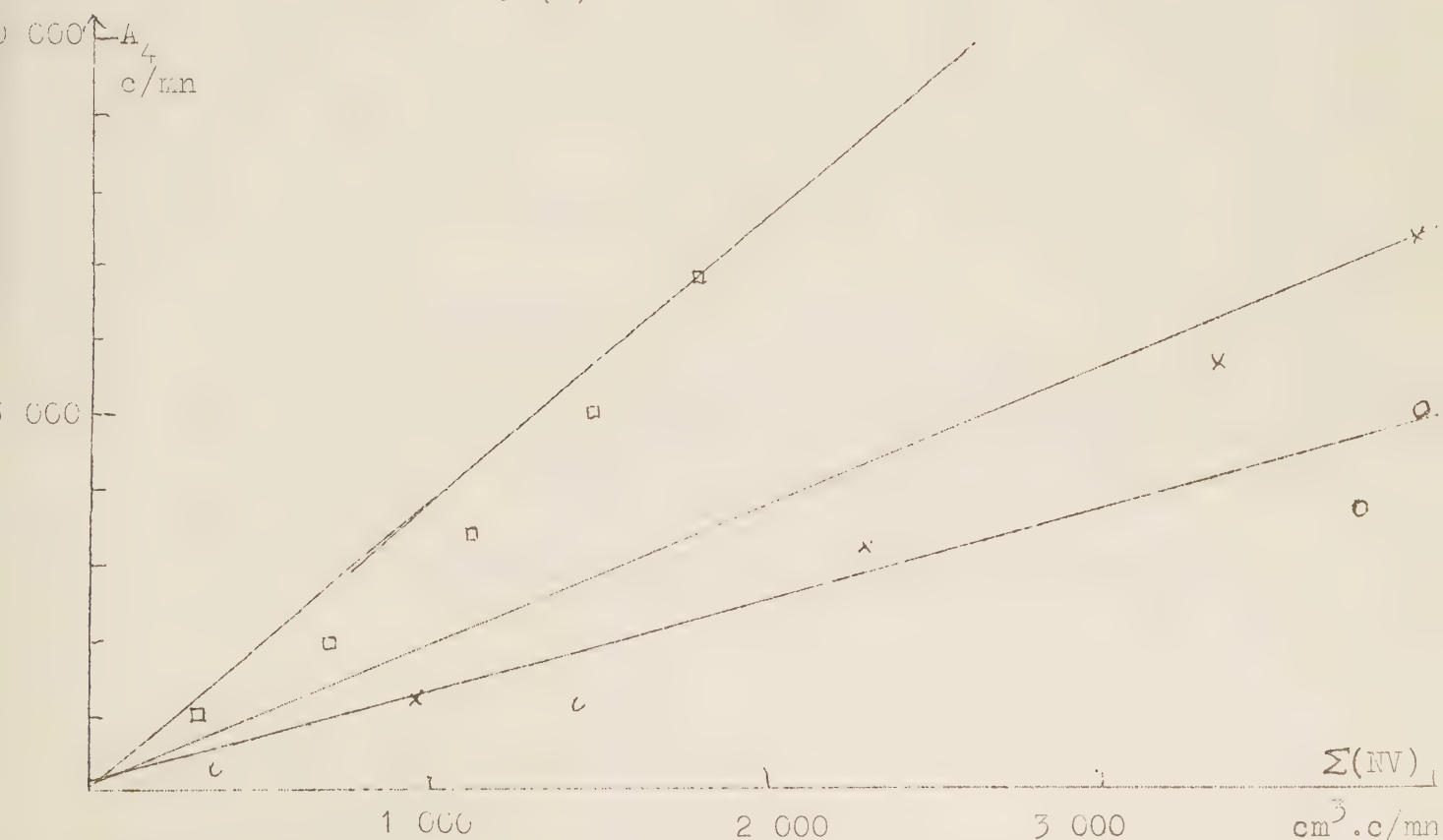


FIGURE 15 - Bioxyde de plomb. Variation de A_4 en fonction de $\Sigma(NV)$:
 nacelle n°0 (□), nacelle n°1 (x), nacelle n°2 (o).

D - Le bioxyde de plomb

Le bioxyde de plomb fournit des échantillons de surface spécifique plus grande et de masse atomique moyenne plus élevée. Les résultats de volumétrie servent à calculer la surface spécifique :

poids p (mg)	surface (m ²)	surface spécifique (m ² /g)
330,9	0,547	1,66
711,8	1,180	1,66
970,9	1,600	1,65

La figure 15 présente le graphique des taux de comptage en fonction de $\sum (NV)$. On en tire la pente m :

nacelle n°	poids p (mg)	pente m	p.m	moyenne
0	330,9	3,88	1,28	1,28
1	711,8	1,88	1,34	
2	970,9	1,26	1,22	

Le coefficient C' vaut :

$$C'_{\text{PbO}_2} = 3,30.10^3 \text{ c/mm par m}^2/\text{g}$$

E - Les billes de verre

Les échantillons utilisés proviennent du même lot que ceux qui ont été étudiés au chapitre II. Le graphique 16 présente la variation du taux de comptage A_4 en fonction de $\sum (NV)$. La pente m sert à calculer le coefficient C' _v.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après :

Nature des billes de verre	nacelle n°	poids p (mg)	pente m	p.m	moyenne
verre ordinaire	3	492,7	11,0	5,42	5,63
	3	577,5		5,63	
	3	499,0		5,80	
	2	363,7	15,5	5,69	
	2	374,5		5,49	
verre traité au mélange sulfochromique	2	372,0	15,5	5,76	
	2	871,6		5,76	
	3	505,3	11,0	5,56	
	3	509,9		5,61	

Le produit p.m est le même pour les deux sortes de billes de verre. On en tire le coefficient C'_v commun aux billes de verre :

$$C'_v = 1,45.10^4 \text{ c/mn par m}^2/\text{g}$$

F - Le verre broyé

Les billes de verre ordinaire sont broyées puis tamisées. Les particules dont la taille est comprise entre 40 et 100 μ sont sélectionnées pour être examinées.

La surface calculée par volumétrie à l'aide de la relation (III.1) sur des échantillons de 321,1 et 450,4 mg vaut 0,084 m²/g.

Les mesures de radioactivité fournissent les résultats suivants :

nacelle n°	poids p (mg)	pente m	p.m	moyenne
2	321,1	17,1	5,50	5,47
3	450,4	12,1	5,45	

Les valeurs de la pente m sont calculées à l'aide du graphique de la figure 17.

Le coefficient C'_v pour le verre broyé vaut :

$$C'_v = 1,41.10^4 \text{ c/mn par m}^2/\text{g}$$

V - Relation entre le taux de comptage et la surface spécifique.

La possibilité de mesurer les surfaces spécifiques au moyen du faux de comptage A est vérifiée de deux façons. La première consiste à calculer au moyen des valeurs expérimentales de C' la constante C qui lie (formule III.15) le taux de comptage A_4 à la surface spécifique. En effet, on a :

$$C = C' \left(1 + \frac{\bar{M}}{100}\right).$$

La deuxième relie les taux de comptage expérimentaux A aux surfaces spécifiques moyennes.

A - La constante C' est propre à chaque échantillon.

Pour trouver un facteur de proportionnalité plus général il faut tenir compte des variations de l'absorption du rayonnement β dans la matière, en employant la formule précédente.

Le tableau ci-dessous groupe les résultats obtenus pour chaque espèce d'échantillon :

nature de l'échantillon	$C'.10^{-3}$	$\bar{M}$	$C.10^{-3}$
verre ordinaire	14,5	20,8	17,4
verre traité	14,5	20,8	17,4
verre broyé	14,1	20,8	16,9
carborandum	4,11	20,03	4,93
hydrargillite	4,60	11,14	5,06
bioxyde de plomb	3,30	79,7	5,94

B - La deuxième méthode vise à déterminer la surface spécifique à l'aide du taux de comptage total A.

D'après les formules (III.2) et (III.15), nous avons :

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \frac{CS_0 \theta (P)}{\left(1 + \frac{\bar{M}}{100}\right)}$$

Les trois premiers termes varient avec la pression mais sont indépendants de la nature de l'échantillon. Le quatrième varie avec la surface spécifique et le taux de recouvrement.

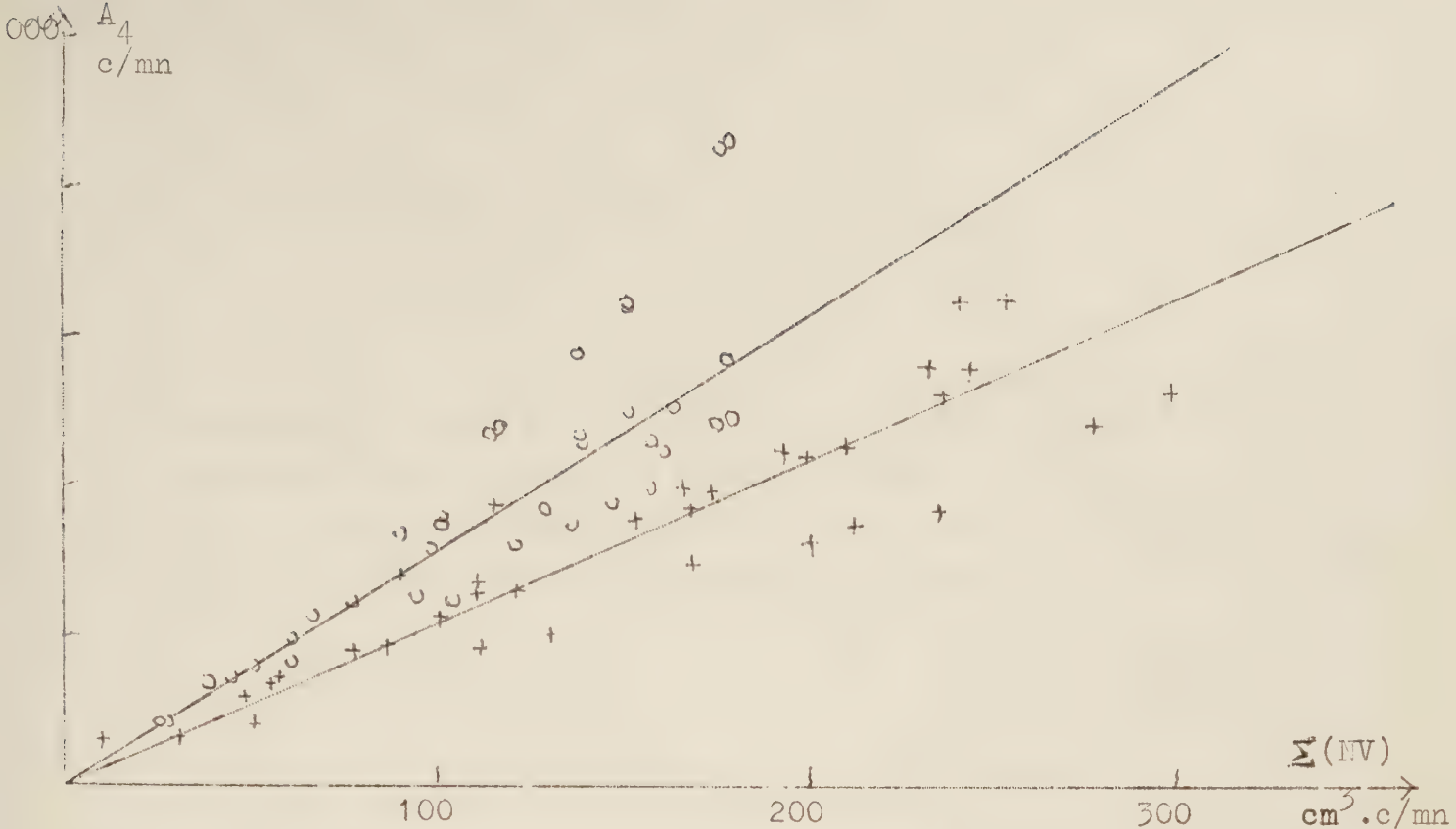


FIGURE 16 - Microbilles de verre. Variation de A_4 en fonction de $\Sigma(NV)$: nacelle n°2 (o), nacelle n°3 (+).



FIGURE 17 - Echantillons obtenus par broyage des billes de verre. Variation de A_4 en fonction de $\Sigma(NV)$: nacelle n°2 (o), nacelle n°3 (+).

1°) Cette relation peut encore être décrite :

$$A = (A_1 + A_2 + A_3) + n \cdot \sum (NV) / (1 + \frac{\bar{M}}{100}) \cdot p$$

avec $n = k.K.C$ d'après la formule (III.15)

n doit donc être la pente d'une droite obtenue en portant sur un graphique les valeurs de A , mesurées pour une pression donnée avec les différents produits testés, en fonction de $\sum (NV) / (1 + \frac{\bar{M}}{100}) \cdot p$.

Nous avons employé ce procédé pour établir la figure 18, en utilisant les résultats qui correspondent aux valeurs de la pression données par :

$$N = 0,088 N_0$$

$$0,147 N_0$$

$$0,235 N_0$$

Les résultats sont groupés ci-dessous :

Nature de l'échantillon	n	$C.10^{-3}$	$C.10^{-3}$ moyen
verre ordinaire	6,8 à 9	17,5 à 23,2	20,3
verre traité	"	"	
verre broyé	"	"	
carborandum	1,93 à 2,21	4,96 à 5,70	5,32
hydrargillite	"	"	
péroxyde de plomb	"	"	

2°) On peut étudier la variation du taux de comptage correspondant à la formation de la couche unimoléculaire avec le produit $(\lambda_{\bar{M}} S_s)$.

En effet :

$$\lambda_{\bar{M}} = \lambda_{Al} \frac{1 + \frac{27}{100}}{1 + \frac{\bar{M}}{100}} = \frac{\lambda_0}{1 + \frac{\bar{M}}{100}}$$

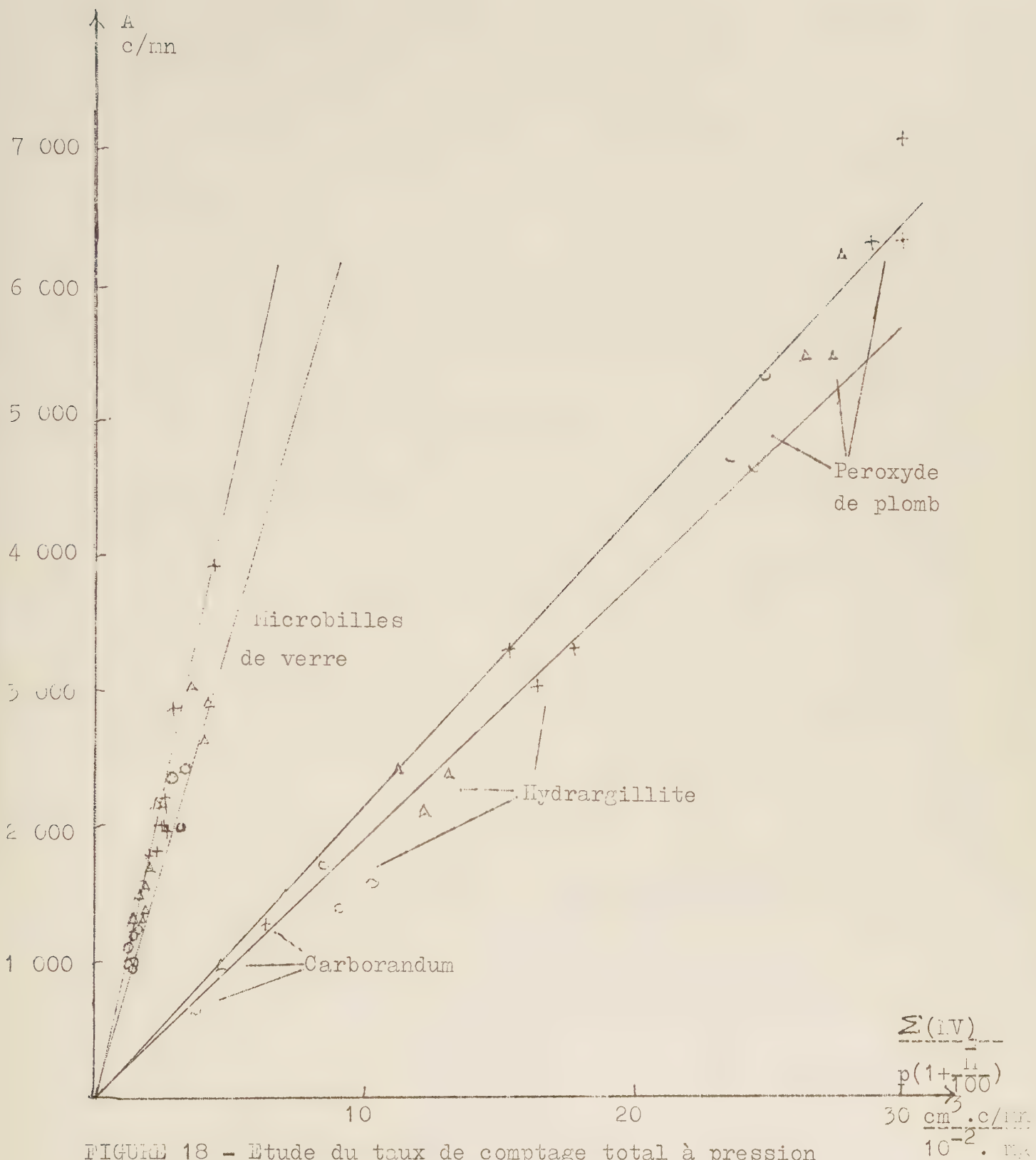


FIGURE 18 - Etude du taux de comptage total à pression

fixe : $N=0,088N_0$ (o), $N=0,147N_0$ (Δ), $N=0,235N_0$ (+).

Il suffit donc d'étudier la variation de A_1 avec $\frac{S}{1 + \bar{M}/100}$, représentée sur la figure 19. La valeur de C est déterminée par la pente de la droite obtenue. On a :

$$C = 16.10^3 \text{ C/mn par m}^2/\text{g} (\bar{M} = 0) \text{ pour le verre}$$

et $C = 5,4.10^3 \text{ C/mn par m}^2/\text{g} (\bar{M} = 0) \text{ pour les autres échantillons.}$

VI - Discussion

Les échantillons de verre se distinguent des autres par une valeur de C qui est 3 à 4 fois plus grande. Nous allons étudier si cet écart est imputable à la loi d'absorption des rayonnements, à la taille des particules ou aux propriétés physiques du verre.

A - Loi d'absorption des rayonnements

ABIB HUSAIN et PUTMAN indiquent une variation du coefficient d'absorption avec le numéro atomique Z des éléments traversés par le rayonnement (77) :

$$\left(-\frac{1}{\lambda}\right)_A = \left(-\frac{1}{\lambda}\right)_{A1} \cdot \frac{27}{A} \cdot \left(\frac{Z}{13}\right)^{4/3} = 0,0280 \frac{Z^{4/3}}{A}$$

où A est la masse atomique de l'écran.

Cette loi serait une propriété additive des molécules (78-79). Pour un corps composé de formule $X_m Y_n$ constituant l'écran, on a :

$$\left(-\frac{1}{\lambda}\right)_{X_m Y_n} = \frac{m (A)_x (1/\lambda)_x + n (A)_y (1/\lambda)_y}{m (A)_x + n (A)_y}$$

où $(A)_x$ et $(A)_y$ sont les masses atomiques des constituants.

Pour les corps étudiés on obtient les valeurs de $(1/\lambda)_H$ que l'on compare avec $(1/\lambda)_L$ employé jusqu'alors.

Nature de l'échantillon	$(1/\lambda)_L$	$(1/\lambda)_H$
Verre	0,0301	0,0311
Peroxyde de plomb	0,0448	0,0455
Hydrargillite	0,0276	0,0294
Carborandum	0,0300	0,0311

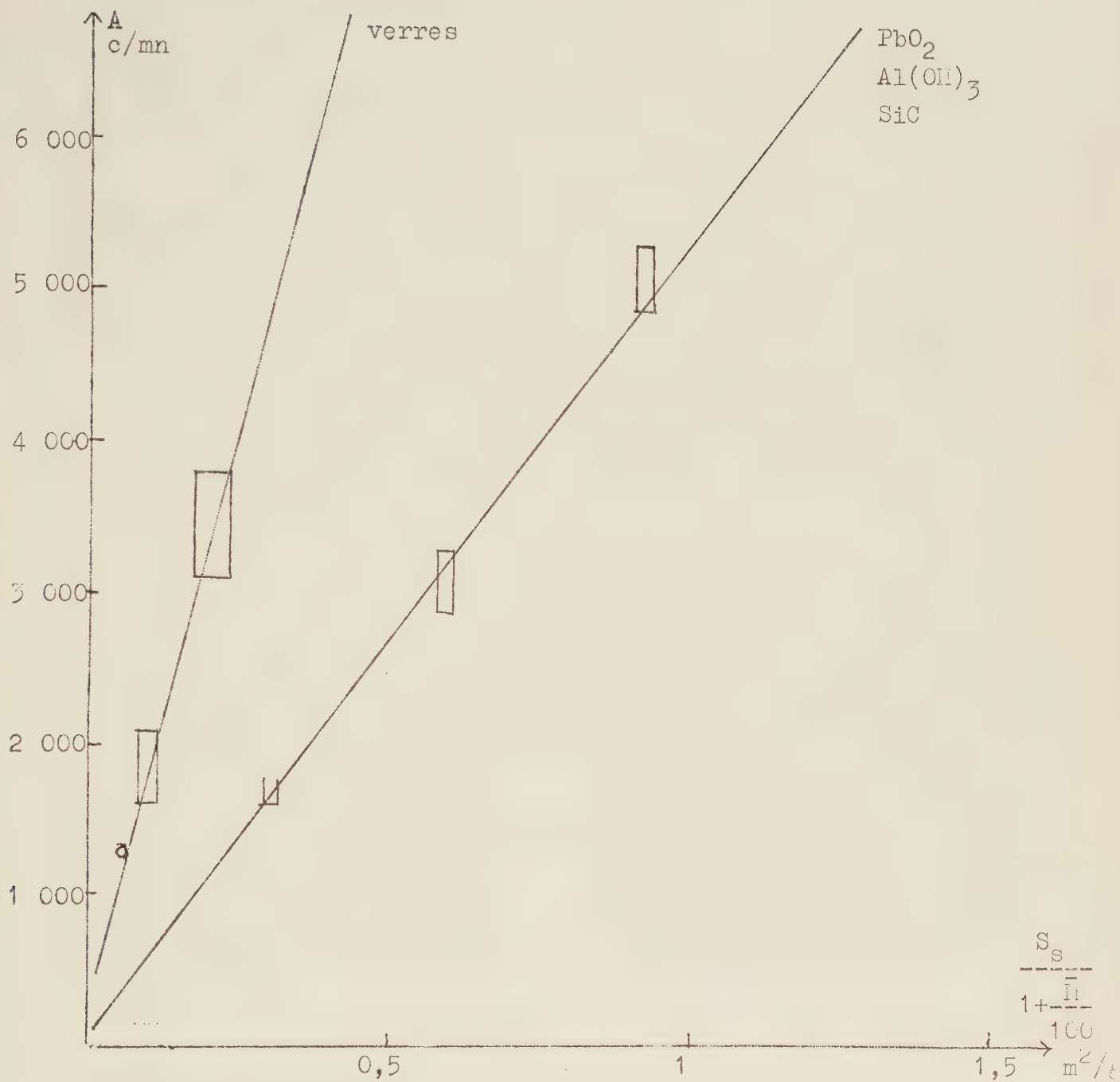


FIGURE 19 - Variation du taux de comptage global avec la surface spécifique.

L'accord entre les deux coefficients est assez bon et ne saurait expliquer la différence observée sur les valeurs de C.

B - La taille des particules ne peut expliquer les écarts expérimentaux sur les valeurs de C. Les grains de verre broyé, dont la taille est très proche de celle des grains de carborandum, se comportent comme les billes de verre.

La taille des particules et la surface mesurée sont liées par les coefficients de rugosité. Il faut envisager une diminution du coefficient de rugosité consécutive à l'attaque par le mélange sulfochromique pour expliquer la variation de surface. En effet, les clichés de microscopie indiquent que la taille moyenne des particules n'a pas varié (Fig. 20). Il faut aussi admettre une nouvelle diminution du coefficient de rugosité lors du broyage des billes de verre puisque la surface mesurée a diminué quand la surface géométrique a augmenté. Une large diminution du coefficient de rugosité est possible puisque pour les billes de verre ordinaire, il vaut

$$\rho = 0,280/0,016 = 17,5$$

C - Il reste à rechercher une explication de la variation de rendement du comptage dans les propriétés des échantillons. Le verre possède des propriétés optiques qui peuvent influencer la détection par scintillation. Les billes de verre sont données par le constructeur comme d'excellents réflecteurs. Le verre broyé possède une transparence suffisante et présente des surfaces convenables pour se comporter comme un réflecteur ou un diffuseur de lumière. Les scintillations du détecteur seraient alors perçues par le photomultiplicateur avec un meilleur rendement, surtout pour les rayonnements partiellement atténués.

D - Les différentes déterminations du coefficient C fournissent des résultats très voisins. Mais elles comportent toutes l'inconvénient d'être compliquées. La première méthode, qui utilise le coefficient C' est soumise aux erreurs sur les déterminations volumétriques ajoutées aux erreurs sur les comptages. La deuxième méthode repose sur l'une ou l'autre de deux hypothèses : soit que le coefficient de recouvrement varie peu avec la nature de l'échantillon pour une même valeur de la pression relative,



Grossissement total 200

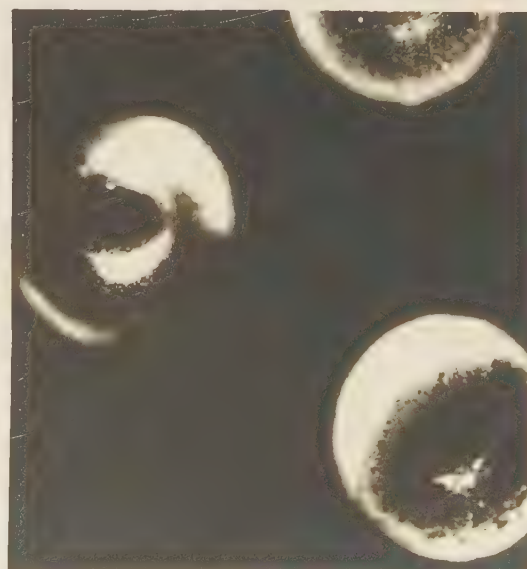


Grossissement total 300

a-Billes de verre non traitées



Grossissement total 200



Grossissement total 300

b-Billes de verre traitées au mélange sulfochromique

FIGURE 20.- Photographies des billes de verre.

soit que l'on peut négliger la variation du taux de comptage ($A_1 + A_2 + A_3$) entre les différentes pressions où la couche unimoléculaire s'achève.

Une méthode simple qui fournit les valeurs de la surface spécifique avec une précision convenable est la synthèse des trois procédés ci-dessus. Il suffit de porter le taux de comptage obtenu pour $N = 0,147$ No en fonction de $(\lambda_M S_S)$. Le résultat est obtenu très rapidement puisque la détermination volumétrique est inutile. La figure 19 ne se trouve pratiquement pas modifiée par ce changement dans les valeurs de A. En effet, les droites de cette figure ont la même pente que celle qui est tracée sur la figure 18 pour les pression $N = 0,147$ No.

E - L'accord entre les différentes méthodes employées confirme la théorie selon laquelle on peut décomposer le taux de comptage effectué en présence de l'adsorbat sous la forme :

$$A = 0,03 N + C'' \cdot \lambda_M S_S \cdot \Theta (P)$$

avec $C'' = C/\lambda_0$ et $\lambda = \lambda_{A1} (1 + \frac{27}{100})$, N désignant le taux de comptage du détecteur de krypton gazeux.

La valeur trouvée pour C est de $5,3 \cdot 10^3$ c/mm par m^2/g , avec une erreur inférieure au dixième de cette valeur.

CONCLUSION

=====

La méthode B.E.T. appliquée à l'adsorption du krypton a permis de mesurer des surfaces spécifiques comprises entre 0,1 et 0,5 m²/g et de porter sa limite inférieure de sensibilité à quelques centimètres carrés. La rugosité des surfaces a été étudiée et celle du verre s'est révélée plus grande qu'on ne l'admet généralement. Ces résultats ont été acquis en utilisant la détection par un verre scintillant du rayonnement β^- du krypton-85 dilué dans l'adsorbat. Le taux de comptage mesuré a servi à déterminer la pression du krypton dans l'appareillage volumétrique ordinaire.

La radioactivité du krypton-85 a permis d'aborder la détermination directe des volumes adsorbés. A cet effet nous avons construit une ampoule d'adsorption adaptée à une sonde de détection équipée d'un scintillateur plastique. Les échantillons présentent une géométrie constante et la saturation de l'autoabsorption est assurée. Après étalonnage, l'accord entre les mesures est réalisé à moins de 10 % près, pour des échantillons couvrant un large domaine de surfaces spécifiques et de densités.

Il nous paraît souhaitable d'améliorer le rendement du détecteur de krypton adsorbé et de l'adapter à la mesure des surfaces absolues.

- (¹) M. PRETTRE, J. Chim. Phys., 51, 409 (1954).
- (²) P. CONNOR, Industr. Chem., Avril-Mai 1961.
- (³) C. CLEMENT, Rev. Inst. Fr. Rétr., 17, 1936 (1962), *ibid.*, 18, 420 (1963).
- (⁴) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- (⁵) F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, B. IMELIK, Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, p. 635.
- (⁶) D.M. YOUNG, A.D. CROWELL, Physical Adsorption of Gases, Butterworths, Londres 1962.
- (⁷) W.A. STEELE, M.ROSS, J. Chem. Phys., 35, 850 (1961).
- (⁸) P. CHICHE, J. Chim. Phys., 59, 375 (1962).
- (⁹) L.A. WOOTEN, C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 65, 113 (1943).
- (¹⁰) K.E. LAUTERBACH, S. LASKIN, L. LEACH, J. Franklin Ins., 250, 13 (1950).
- (¹¹) H.M. BARRETT, A.W. BIRNIE, M. COHEN, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2839 (1940).
- (¹²) D. SMITH, H. GREEN, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed), 14, 382 (1942).
- (¹³) B.R. PURI, L.R. SHARMA, J. Sci. Ind. Res., 15 B, 178 (1956).
- (¹⁴) S.W. BENSON, D.A. ELLIS, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3563 (1948).
- (¹⁵) H.A. HOFFER, M. MOHLER, Helv. Chim. Acta, 45, 1415 (1962).
- (¹⁶) P.S. ASKEY, C.G.P. FEACHEM, J. Soc. Chem. Ind., 57, 272 (1938).
- (¹⁷) P.H. EMMETT, S. BRUNAUER, K.S. LOVE, Soil Sci. 45, 57 (1939).
- (¹⁸) A.C. KEENAN, J.M. HOLMES, J. Phys. Coll. Chem., 53, 309 (1949).
- (¹⁹) R.L. BLAINE, H.S. VALID, J. Res. Nat. Bur. Stand., 42, 257 (1949).
- (²⁰) H. KIRSCH, W. PRUSS, Naturwiss., 45, 8 (1958).
- (²¹) V. DANES, J. NOVAKOVA, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 874 (1959).
- (²²) J.R. ANDERSON, B.C. BAKER, J. Phys. Chem., 66, 482 (1962).
- (²³) W.A. CANNON, Nature, 197, 1000 (1963).
- (²⁴) V. PONEC, Z. KNOR, Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 109 (1962).
- (²⁵) J.H. SINGLETON, G.D. HALSEY, J. Phys. Chem. 58, 330 (1954).

- (²⁶) J. PRITCHARD, Nature, 194, 38 (1962).
- (²⁷) R.A. BEEBE, J.B. BECKWITH, J.M. MCNIG, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1557 (1945).
- (²⁸) R.A. PIEROTTI, G.D. HALSEY, J. Phys. Chem., 63, 380 (1959).
- (²⁹) D.F. KLEMPERER, F.S. STONE, Proc. Roy. Soc., 243, 375 (1957).
- (³⁰) M.W. ROBERTS, Trans. Far. Soc., 56, 128 (1960).
- (³¹) A.D. KLYACHKO-GURVICH, Izv. Akad. Nauk Otdel Khim. Nauk, 10, 1886 (1961).
- (³²) A.J. ROSENBERG, J. Phys. Chem. 9, 159 (1959).
- (³³) J.B. AINSOUPH, Nature, 195, 1089 (1962).
- (³⁴) R.H. BEAUMONT, H. MORRISSON, J.A. CHIHARA, Proc. Roy. Soc., 8, 1462 (1961).
- (³⁵) H.H. PODGURSKI, F.N. DAVIS, J. Phys. Chem. 65, 1348 (1961).
- (³⁶) P.S. MALDEN, J.D.F. MARSH, J. Phys. Chem., 63, 1309 (1959).
- (³⁷) J.M. HAYNES, J. Phys. Chem. 66, 182 (1962).
- (³⁸) J.M. THOMAS, Nature, 189, 134 (1961).
- (³⁹) R.T. DAVIS, T.W. DEWITT, P.H. EMMETT, J. Phys. Coll. Chem., 51, 1246 (1947).
- (⁴⁰) J.J. MEIJHUIZEN, C.A. CROMELTIN, Physica, 4, 1 (1937).
- (⁴¹) B.B. FISHER, W.C. Mc MILLAN, J. Chem. Phys., 28, 549 (1958).
- (⁴²) V. DANES, J. NOVAKOVA, Chem. Listy, 52, 582 (1958).
- (⁴³) G.L. KINGTON, H.M. HOLMES, Trans. Far. Soc., 49, 417 (1953).
- (⁴⁴) C.H. AMBERG, W.B. SPENCER, R.A. BEEBE, Cand. J. Chem., 33, 305 (1955).
- (⁴⁵) B.J. VASILIEV, V.P. BERING, N.M. DUBINITIN, V.P. SERPINKI, Dokl. Akad. Nauk, 144, 131 (1957).
- (⁴⁶) R.A.W. HAUL, Angew. Chem., 68, 238 (1956).
- (⁴⁷) J.L. GAINES, P. CANNON, J. Phys. Chem. 63, 1309 (1959).
- (⁴⁸) M.J. BENNETT, F.C. TOMPKINS, Trans. Far. Soc., 53, 185 (1957).
- (⁴⁹) J.L. BOTTS, TID-7015 (suppl. 5), 1105 (1964).
- (⁵⁰) F.F. MOMYER, NAS-NS-3025 (1960).
- (⁵¹) M. HAISSINSKY, La Chimie Nucléaire et ses Applications, Masson, Paris 1957

- (⁵²) G. CASANOVA, R. FIESCHI, H. TERZI, Nuovo Cim., 18, 837 (1960).
- (⁵³) D. STROMINGER, JM. HOLLANDER, G.T. SEABORG, Rev. Mod. Phys., 30, 585 (1958).
- (⁵⁴) D.W. AYMORE, W.B. JEPSON, J. Sci. Instr., 38, 156 (1961).
- (⁵⁵) N.H. LLOYD, R.A. Mc NEED, TID-4500 (16ème édit. rev.) (1961).
- (⁵⁶) A. KOHN, J. ULMO, Rev. Stat. Appl., 6, 11 (1958).
- (⁵⁷) A.C. KUYPER, J. Chem. Educ., 36, 128 (1959).
- (⁵⁸) A.J. RENOUPREZ, Thèse, Lyon 1964.
- (⁵⁹) J.T. CLARKE, J. Phys. Chem. 68, 884 (1964).
- (⁶⁰) M. LONTIE-BAILLEY, A. MEESEN, ANn. Soc. Sci. Brux., 73, 390 (1960).
- (⁶¹) C.S. WIGGINS, K. EARLEY, Rev. Sci. Instr. 33, 1057 (1962).
- (⁶²) L.E. GLENDENIN, Nucleonics, 2, 1, 12 (1948).
- (⁶³) P. LERCH, H. VOGEL-LUDIN, Chimia, 15, 522 (1961).
- (⁶⁴) J.F. DUNCAN, F.G. THOMAS, Nulceonics, 15, 10, 82 (1957).
- (⁶⁵) Y.A. PRIESELOKEV, V.B. LUKIANOV, Comm. Univ. Mosc. Série II (Chimie), 2, 25 (1961).
- (⁶⁶) K. GUBERNATOR, A. FLAMMENFELD, Z. Phys., 156, 179 (1959).
- (⁶⁷) W.F. LIBBY, Anal. Chem. 19, 2 (1947).
- (⁶⁸) A.D. SUTTLE, W.F. LIBBY, Anal. Chem. 27, 921 (1955).
- (⁶⁹) W.F. LIBBY, Anal. Chem., 29, 1566 (1957).
- (⁷⁰) P. LERCH, Helv. Phys. Acta , 26, 663 (1953).
- (⁷¹) E.K. GORA, F.C. HICKEY, Anal. Chem. 26, 1158 (1954).
- (⁷²) J. CHABERT, Rapport CEA (CENG) Mn-57 (1961).
- (⁷³) JAFFREY, ANL-4875 (1954).
- (⁷⁴) M.S. LAFLEUR, S. KAHANA, T.F. MORRIS, L. YAFFE, Canad. J. Chem., 41, 2283 (1963).
- (⁷⁵) P. MANOUKIAN, Bibliographie n°30 CEA (1962).

- (⁷⁶) Z.T. BODY, Brit. J. Appl. Phys., 13, 483 (1962).
- (⁷⁷) S. ABIB HUSAIN, J.L. PUTMAN, Proc. Phys. Soc., 448 A, (1957).
- (⁷⁸) R.H. MULLER, Anal. Chem. 29, 969 (1957).
- (⁷⁹) G. FOURNIER, Ann. Phys., 10, 205 (1927).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	p 1
CHAPITRE I - LA MESURE DES PETITES SURFACES.....	p 2
CHAPITRE II - LES MESURES DE SURFACES PAR VOLUMETRIE	p 7
CHAPITRE III - DETERMINATION DIRECTE DES VOLUMES ADSORBES	p 17
CONCLUSION.....	p 36
BIBLIOGRAPHIE.....	p 37

M. BEURTON Gabriel

Vu :

Les membres du Jury,

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. PRETTRE : Président

SARAZIN :
IMELIK : Examineurs

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 2 Novembre 1965

LE RECTEUR,

